James F. Shackelford

Ciência dos Materiais

6ª Edição

ALWAYS LEARNING

PEARSON

CIÊNCIA DOS MATERIAIS

6ª EDIÇÃO

JAMES F. SHACKELFORD

CIÊNCIA DOS MATERIAIS

6ª EDIÇÃO

Tradução
Daniel Vieira

Revisão Técnica
Prof. Dr. Nilson Cruz
Laboratório de Plasmas Tecnológicos
Unesp – Campus de Sorocaba

São Paulo

Brasil Argentina Colômbia Costa Rica Chile Espanha
Guatemala México Peru Porto Rico Venezuela

Diretor editorial: Roger Trimer
Gerente editorial: Sabrina Cairo
Supervisor de produção editorial: Marcelo Françozo
Editores: Arlete Sousa e Marco Pace
Preparação: Paulo Cesar Mello
Revisão: Paula Brandão Perez Mendes e Thelma Babaoka
Capa: Rafael Mazzo, sob projeto original da edição americana
Projeto gráfico e diagramação: Globaltec Artes Gráficas

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Shackelford, James F.
Introdução à ciência dos materiais para engenheiros / James F. Shackelford ; tradução Daniel Vieira ; revisão técnica Nilson C. Cruz. – São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2008.

Título original: Introduction to materials science for engineers.
6. ed. americana.
ISBN 978-85-7605-160-2

1. Ciência dos materiais 2. Engenharia
I. Shackelford, James F. II. Título.

07-10123 CDD-620.112

Índice para catálogo sistemático:
1. Ciência dos materiais : Engenharia 620.112

4ª reimpressão – agosto 2012
Direitos exclusivos para a língua portuguesa cedidos à
Pearson Education do Brasil Ltda.,
uma empresa do grupo Pearson Education
Rua Nelson Francisco, 26
CEP 02712-100 – São Paulo – SP – Brasil
Fone: 11 2178-8686 – Fax: 11 2178-8688
vendas@pearson.com

A Penelope e Scott

Sumário

Prefácio

Este livro foi elaborado para um curso inicial sobre materiais da engenharia. O campo que engloba essa área passou a ser conhecido como 'engenharia e ciência dos materiais'. Considero que esse rótulo tem duas funções importantes. Primeiro, ele é uma descrição precisa do equilíbrio entre os princípios científicos e a engenharia prática necessária na seleção de materiais apropriados para a tecnologia moderna. Segundo, nos dá uma direção para a organização deste livro, que está estruturado da seguinte forma:

- ❑ Capítulo 1 – (Materiais para Engenharia) é um pequeno capítulo introdutório que tematiza a Parte I, intitulada 'Os Fundamentos'. Os capítulos de 2 a 10 abordam diversos tópicos da física e química aplicadas, que são a base para se entender os princípios da 'ciência dos materiais'. Acredito que alguns estudantes realizem esse curso no nível iniciante e podem ainda não ter feito os cursos necessários de química ou física. Como resultado, pretende-se que a Parte I seja independente. Um curso anterior de química ou física pode ser útil, mas não é uma exigência.
- ❑ Capítulo 2 – (Ligação Atômica) este capítulo pode ser deixado como leitura opcional caso uma turma inteira tenha concluído um curso introdutório de química, mas é importante não desprezar o papel das ligações na definição dos tipos fundamentais de materiais de engenharia. Os demais capítulos da Parte I são menos opcionais, pois descrevem os principais tópicos da ciência dos materiais.
- ❑ Capítulo 3 – (Estrutura Cristalina – Perfeição) esboça as estruturas cristalinas ideais dos materiais importantes.
- ❑ Capítulo 4 – (Defeitos do Cristal e Estrutura Não-Cristalina – Imperfeição) apresenta as imperfeições estruturais encontradas nos materiais reais da engenharia. Esses defeitos estruturais são a base da difusão no estado sólido (Capítulo 5) e da deformação plástica nos metais (Capítulo 6).
- ❑ Capítulo 6 – (Comportamento Mecânico) também inclui grande variedade de comportamentos mecânicos para diversos materiais da engenharia.
- ❑ Capítulo 7 – (Comportamento Térmico) aborda, de modo semelhante, o comportamento térmico desses materiais. Submetê-los a diversos processos mecânicos e térmicos pode acarretar falhas, que é o assunto do Capítulo 8. Além disso, a análise sistemática das falhas de materiais pode levar à prevenção de catástrofes futuras.
- ❑ Capítulos 9 e 10 – ('Diagramas de Fases – Desenvolvimento e Microestruturas em Equilíbrio' e 'Cinética – Tratamento Térmico') são especialmente importantes para fornecer uma ponte entre 'ciência dos materiais' e 'engenharia dos materiais'. Os diagramas de fases (Capítulo 9) são uma ferramenta eficaz para descrever as microestruturas em equilíbrio dos materiais de engenharia práticos. Os professores notarão que esse assunto é apresentado de maneira descritiva e empírica. Como alguns alunos desse curso podem não ter realizado um curso sobre termodinâmica, evito usar o conceito de energia livre. A cinética (Capítulo 10) é a base para o tratamento térmico dos materiais da engenharia.

  A palavra 'materiais' é o tema da Parte II do livro, na qual identificamos as quatro categorias de materiais estruturais: metais (Capítulo 11), cerâmicas (Capítulo 12) e polímeros (Capítulo 13), que são tradicionalmente identificados como os três tipos de materiais da engenharia.
- ❑ Capítulo 12 – (Cerâmicas e Vidros) enfatiza a característica distinta dos vidros não-cristalinos, que são quimicamente semelhantes às cerâmicas cristalinas.
- ❑ Capítulo 14 – (Compósitos) acrescenta 'compósitos' como uma quarta categoria que envolve alguma combinação dos três tipos fundamentais. Fibra de vidro, madeira e concreto são alguns exemplos comuns. Compósitos avançados, como o sistema de grafite/epóxi, representam alguns dos desenvolvimentos mais incríveis nos materiais estruturais.

  Na Parte II, cada capítulo cataloga exemplos dos tipos de materiais estruturais e descreve seus processamentos e as técnicas usadas para produzir os materiais.

A palavra 'materiais' também tematiza a Parte III. Os materiais usados principalmente para aplicações eletrônicas, ópticas e magnéticas podem, em geral, ser classificados em uma das categorias dos materiais estruturais. No entanto, uma inspeção cuidadosa da condução elétrica (Capítulo 15) mostra que uma categoria separada, os semicondutores, pode ser definida. Os metais geralmente são bons condutores elétricos; cerâmicas e polímeros, bons isolantes, e os semicondutores, intermediários. A descoberta da supercondutividade em certos materiais cerâmicos em temperaturas relativamente altas aumenta seu uso duradouro em certos metais a temperaturas muito baixas.

- Capítulo 16 – (Comportamento Óptico) aborda o comportamento óptico que determina a aplicação de muitos materiais, desde janelas de vidro tradicionais até alguns dos avanços mais recentes nas telecomunicações.
- Capítulo 17 – (Materiais Semicondutores) é dedicado à importante categoria dos materiais semicondutores, que é a base da indústria eletrônica em estado sólido.
- Capítulo 18 – (Materiais Magnéticos) diversos materiais magnéticos são discutidos neste capítulo. Os ímãs metálicos e cerâmicos tradicionais estão sendo suplementados pelos metais e cerâmicas supercondutores, que podem oferecer algumas aplicações de projeto intrigantes com base em seu comportamento magnético.

A palavra 'engenharia' em 'engenharia e ciência dos materiais' rotula a Parte IV, 'Materiais em projetos de engenharia', que focaliza o papel dos materiais nas aplicações da engenharia.

- Capítulo 19 – (Degradação Ambiental) discute as limitações impostas pelo ambiente. Degradação química, dano por radiação e desgaste precisam ser considerados em uma tomada final de decisão sobre a aplicação de um material.
- Capítulo 20 – (Seleção de Materiais) neste capítulo percebemos que nossas discussões anteriores sobre as propriedades nos deixaram com parâmetros de projeto. Aqui encontramos uma ponte final entre os princípios da ciência dos materiais e o uso desses materiais nos projetos de engenharia modernos.

O que há nesta edição

O leitor encontrará inúmeros exemplos de problema e problemas práticos, além da seção problemas ao final de cada capítulo. Os problemas que tratam do significado dos materiais no processo de projeto de engenharia são anotados com o uso de um ícone de projeto P.

Há ainda as notas de rodapé, nas quais explico como o nome de determinada pessoa está intimamente associado ao conceito básico na engenharia e ciência dos materiais por ela apresentado. Acredito que a maioria dos leitores compartilhará meu fascínio por esses grandes colaboradores da ciência e engenharia de passados distante e não tão distante.

Os apêndices, no final do livro, oferecem um conjunto substancial de dados úteis e um local conveniente para as propriedades dos materiais, ferramentas de caracterização e definições dos principais termos.

Para tornar a obra ainda mais didática, separamos os capítulos de acordo com os temas 'comportamentos mecânico, térmico e óptico' e 'difusão e análise/prevenção de falhas'. Alguns dos tópicos avançados do livro, como os quasi-cristais, por sua extensão e complexidade, são abordados no capítulo "Tópicos estruturais avançados", disponível na pasta Capítulos complementares no site de apoio do livro. Ao longo da obra, o leitor notará que os assuntos disponíveis no site de apoio serão acompanhados do ícone CW Companion Website.

Por fim, há também mais de cem problemas para casa e os diversos 'quadros explicativos', que são estudos de caso intitulados 'O mundo dos materiais' e que chamam a atenção para alguns tópicos interessantes, como no exemplo abaixo.

O MUNDO DOS MATERIAIS

O comportamento mecânico do vidro de segurança

Até mesmo os materiais mais rotineiros preparados para nossos arredores pode servir de base para questões de saúde e segurança. Alguns exemplos comuns incluem o vidro de janela nos prédios e automóveis. O vidro de janela se encontra disponível em três configurações básicas: recozido, laminado e temperado. Conforme discutimos neste capítulo com relação ao comportamento viscoelástico do vidro, o recodécada de 1950. O recozimento remove efetivamente as tensões do processamento e permite que a placa de vidro seja cortada, moída, furada e chanfrada conforme a necessidade. Infelizmente, o vidro recozido tem uma resistência moderada e é frágil. Como resultado, gradientes térmicos, cargas de vento ou impacto podem produzir fragmentos em forma de punhal saindo da origem da falha, conforme ilustramos.

Espero que tanto estudantes quanto professores descubram o que tentei produzir em um livro-texto claro e legível, organizado em torno do título desse importante ramo da engenharia. É importante observar que os materiais desempenham um papel fundamental no amplo espectro da ciência e tecnologia contemporâneas. No relatório *Materials science and engineering for the 1990s: maintaining competitiveness in the age of materials* (Engenharia e ciência dos materiais para os anos 1990: mantendo a competitividade na era dos materiais), do National Research Council, estima-se que aproximadamente um terço de todos os físicos e químicos empregados trabalhe com materiais. No relatório *Science: the end of the frontier?* (Ciência: a fronteira final?), da American Association for the Advancement of Science, 10 das 26 tecnologias identificadas na vanguarda do crescimento econômico são vários tipos de materiais avançados.

Além disso, este livro apresenta os novos materiais que estão desempenhando papéis-chave na economia do século XXI, entre eles ligas metálicas leves, cerâmicas de alta tecnologia para aplicações estruturais avançadas, engenharia de polímeros para substituição de metal, compósitos avançados para aplicações aeroespaciais, dispositivos semicondutores cada vez mais miniaturizados, supercondutores cerâmicos em alta temperatura e biomateriais. Temos visto freqüentemente inovações na caracterização dos materiais, como o microscópio de força atômica (MFA), e no processamento de materiais, como a síntese auto-sustentada a alta temperatura (SHS), também apresentado aqui.

Material adicional

Companion Website

Michael L. Meier realizou um grande trabalho de coleta sistemática de programas, dados, artigos, imagens e outros recursos para complementar o conteúdo do site de apoio do livro, no qual há parte de seu software original e diversos exemplos de softwares comerciais para o campo de engenharia e ciência dos materiais. Além disso, existem muitas experiências de laboratório sobre materiais retirados de cursos da Universidade da Califórnia, e uma biblioteca de imagens especialmente grande.

Estão disponíveis também capítulos complementares, como o que trata dos 'Tópicos estruturais avançados', que pode ser usado por professores que desejam introduzir os interessantes assuntos dos quasi-cristais e fractais (a discussão opcional, naturalmente, acompanharia os capítulos 3 e 4 deste livro), ou o capítulo sobre 'Termodinâmica', que pode ser introduzido imediatamente antes do Capítulo 9, como uma base para as discussões sobre o diagrama de fases e a cinética nos capítulos 9 e 10.

Este material adicional está dividido em duas pastas principais:

- **Recursos para professor:** manual de soluções dos problemas práticos (em inglês) e apresentações em PowerPoint.

  Esses materiais são de uso exclusivo dos professores e são protegidos por senha. Para ter acesso a eles, os professores que adotam o livro devem entrar em contato com seu representante Pearson ou enviar um e-mail para universitarios@pearson.com.

- **Recursos para estudantes:** links úteis, galeria de imagens e vídeos, manual de laboratório, softwares, artigos e capítulos complementares (em inglês).

Capítulo 1 Materiais para engenharia

Produtos esportivos sofisticados normalmente exigem os avanços mais recentes em materiais projetados. Materiais compósitos avançados ajudam a atender aos requisitos mecânicos desses skates, enquanto aliviam o peso.

1.1 O mundo dos materiais

Vivemos em um mundo de posses materiais que definem, em grande parte, nossos relacionamentos sociais e nosso padrão econômico. As posses materiais de nossos ancestrais provavelmente eram suas ferramentas e armas. Na verdade, a denominação mais popular dada à antiga era da civilização humana é baseada no material a partir do qual essas ferramentas e armas eram feitas. A **Idade da Pedra** data de 2,5 milhões de anos atrás, quando nossos ancestrais lascavam pedras para formar armas para caça. A **Idade do Bronze** abrangeu aproximadamente o período desde 2000 até 1000 a.C. e representa a base da metalurgia, na qual as **ligas** de cobre e estanho foram descobertas para produzir ferramentas e armas superiores. (Uma *liga* é um metal composto de mais de um elemento.)

Arqueólogos contemporâneos observam que uma ‘Idade do Cobre’ mais antiga, porém menos conhecida, existiu entre, aproximadamente, 4000 e 3000 a.C. na Europa, onde o cobre relativamente puro foi usado antes que o estanho se tornasse disponível. A utilidade limitada desses produtos de cobre forneceu uma lição antiga sobre a importância de adições de ligas apropriadas. A **Idade do Ferro** define o período de 1000 até 1 a.C. Por volta de 500 a.C., as ligas de ferro substituíram largamente o bronze na fabricação de ferramentas e armas na Europa.

Embora os arqueólogos não se refiram a uma ‘idade da cerâmica’, a presença de vasos domésticos feitos de barro queimado ofereceu algumas das melhores descrições das culturas humanas por milhares de anos. Da mesma forma, os artefatos de vidro datam de 4000 a.C. na Mesopotâmia.

A cultura moderna da segunda metade do século XX é às vezes denominada ‘plástico’, uma referência não totalmente cortês aos materiais poliméricos leves e baratos dos quais tantos produtos são feitos. Alguns observadores têm sugerido que esse mesmo espaço de tempo deveria ser rotulado como ‘idade do silício’, dado o impacto penetrante da eletrônica moderna, em grande parte baseada na tecnologia do silício.

Um resumo visual intrigante da importância relativa dos materiais da engenharia no decorrer da história humana é ilustrado na Figura 1.1. Embora a escala de tempo seja altamente não-linear, devido à evolução incrivelmente rápida da tecnologia nos tempos modernos, podemos ver que o papel dominante das ligas de metal alcançou um pico após a Segunda Guerra Mundial. Desde a década de 1960, pressões para economia de peso e custo levaram a uma demanda crescente por novos e sofisticados materiais não-metálicos. Na Figura 1.1, a ‘importância relativa’ nas idades da pedra e do bronze é baseada na avaliação dos arqueólogos (em 1960), nas horas de ensino alocadas em universidades dos Estados Unidos e do Reino Unido, e em 2020, nas previsões feitas pelos fabricantes de automóveis.

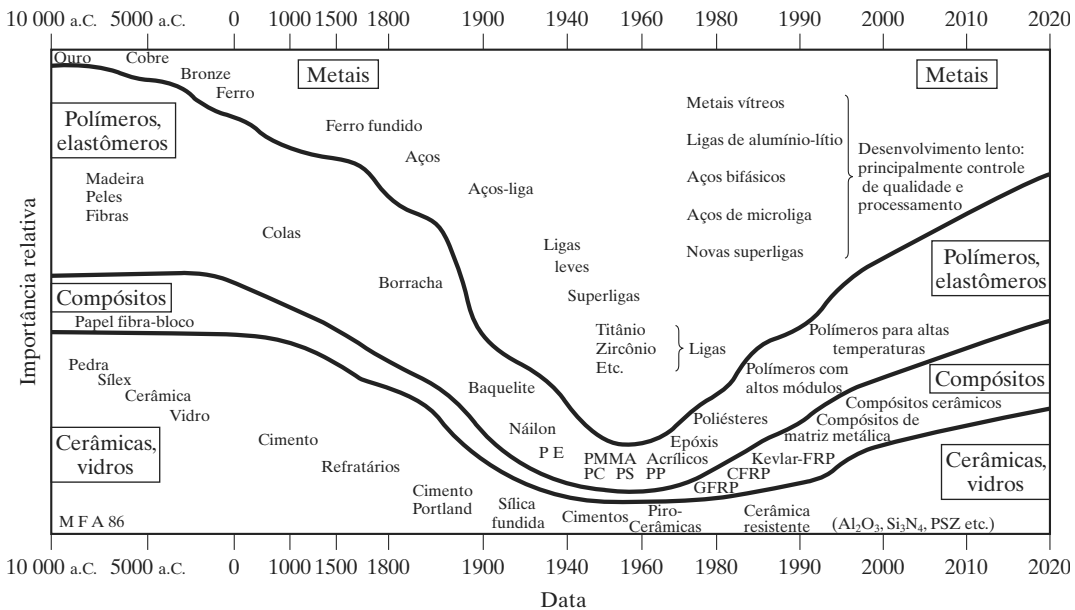
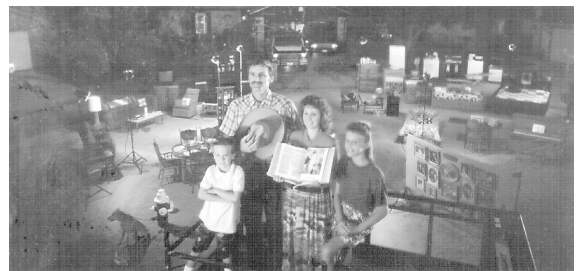



Figura 1.1 A evolução dos materiais da engenharia com o tempo. Observe que a escala não é linear. (De M. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.)

O MUNDO DOS MATERIAIS

Um retrato de família

Desde que os seres humanos começaram a se reunir em unidades familiares, eles têm dependido de um conjunto de bens materiais para executar seus papéis dentro da família e definir a natureza de suas interações com o mundo ao seu redor. O fotógrafo Peter Menzel capturou esse 'mundo dos materiais' para as famílias contemporâneas em vários países do mundo. Em cada caso, ele encontrou uma família que satisfazia de perto a média estatística para seu país de origem e obteve uma cooperação considerável para juntar todas as suas posses e serem fotografadas com elas fora de sua moradia. O livro *Material World - A Global Family Portrait* (San Francisco: Sierra Club Books, 1994) é o resultado desse excepcional trabalho, no qual pode-se ver o retrato de uma família típica dos Estados Unidos.

Essa família norte-americana representativa tem dois filhos (perto da média nacional de 2,1) e mora em uma casa de 148,6 m^2. As posses distribuídas na rua em frente à casa incluem três rádios, dois televisores (com um videocassete), três aparelhos de som, cinco telefones, um computador e três veículos. Embora essa riqueza material seja volumosa, tal família foi classificada apenas como a nona mais rica entre os 183 países membros das Nações Unidas na época da publicação da obra de Peter Menzel. No decorrer de todo este livro, poderíamos ver esse retrato como um lembrete de que o resultado eventual de nossos esforços, como engenheiros, na seleção dos materiais apropriados para projetos de engenharia, pode desempenhar um papel importante nas vidas dos indivíduos e de suas famílias, pois, cada vez mais, eles são membros da economia global.

As posses materiais de uma família correspondente à média estatística para os Estados Unidos. (Peter Menzel, *Material World - A Global Family Portrait,* San Francisco: Sierra Club Books, 1994.)

1.2 Engenharia e ciência dos materiais

Desde a década de 1960, o termo *engenharia e ciência dos materiais* se tornou o rótulo do ramo geral da engenharia que trata dos materiais. Tal rótulo se deve ao fato de esse campo ser uma verdadeira combinação dos estudos científicos fundamentais e da engenharia prática. Ele cresceu para incluir contribuições de muitos campos tradicionais, como metalurgia, engenharia de cerâmica, química de polímeros, física de matéria condensada e físico-química.

O termo engenharia e ciência dos materiais servirá como função especial neste livro-texto introdutório e será a base para a organização do texto. A palavra *ciência* descreve a Parte I (capítulos de 2 a 10), que trata dos fundamentos da estrutura e classificação; *materiais* descreve a Parte II (capítulos de 11 a 14), que aborda os quatro tipos de materiais estruturais; e a Parte III (capítulos de 15 a 18) trata dos vários materiais eletrônicos e magnéticos, incluindo a categoria dos semicondutores. Por fim, a palavra *engenharia* descreve a Parte IV (capítulos de 19 e 20), que coloca os materiais em ação, com discussões dos principais aspectos de sua degradação e seleção.

1.3 Tipos de materiais

A pergunta mais óbvia de um aluno de engenharia que entra em um curso introdutório sobre materiais é "que materiais estão disponíveis para mim"? Diversos sistemas de classificação são possíveis para o amplo espectro de respostas a essa pergunta. Neste livro, distinguimos cinco categorias que compreendem os materiais disponíveis aos engenheiros praticantes: metais, cerâmicas e vidros, polímeros, compósitos e semicondutores.

METAIS

Se existe um material 'típico' associado à mente do público com a prática de engenharia moderna é o *aço* estrutural. Esse material de construção versátil tem diversas propriedades que consideramos **metálicas**. Primeiro, ele é forte e pode ser prontamente moldado em formas práticas. Segundo, sua deformabilidade extensa e permanente, ou **ductilidade**, é uma propriedade importante, que permite pequenas quantidades de deformação para cargas repentinas e severas. Por exemplo, muitos californianos têm sido capazes de observar a atividade de terremoto moderada que racha janelas de vidro, as quais são relativamente **frágeis** (ou seja, sem ductilidade), enquanto a estrutura de suporte de aço ainda funciona normalmente. Terceiro, uma superfície de aço recentemente cortada tem um brilho metálico característico e, quarto, um

Figura 1.2 Estes exemplos de peças metálicas comuns, incluindo várias molas e garras, são característicos de sua grande variedade de aplicações da engenharia. (Cortesia da Elgiloy Company.)

pedaço de aço compartilha uma característica fundamental com outros metais: ele é um bom condutor de corrente elétrica. Embora o aço estrutural seja um exemplo especialmente comum dos metais para engenharia, se refletirmos um pouco, nos lembraremos de vários outros (Figura 1.2).

No Capítulo 2, a natureza dos metais será definida e comparada com outras categorias. É útil considerarmos a extensão do comportamento metálico na faixa atualmente conhecida de elementos químicos. A Figura 1.3 destaca os elementos químicos na tabela periódica que são inerentemente metálicos. Na realidade, essa é uma grande família. Os elementos sombreados são a base das diversas ligas da engenharia, incluindo os ferros e aços (de Fe), as ligas de alumínio (Al), de magnésio (Mg), de titânio (Ti), de níquel (Ni), de zinco (Zn), as de cobre (Cu) e também os de bronzes (Cu, Zn). A Figura 1.4 ilustra um exemplo do que há de mais moderno em trabalho metálico, a saber, peças formadas por deformação superplástica, a ser discutida com mais detalhes no Capítulo 11.

CERÂMICAS E VIDROS

Alumínio (Al) é um metal comum, mas o *óxido* de alumínio, um composto de alumínio e oxigênio, como Al_2O_3, é típico de uma família de materiais de engenharia fundamentalmente diferente, as **cerâmicas**. O óxido de alumínio tem duas vantagens principais em relação ao alumínio metálico. Primeiro, Al_2O_3 é quimicamente estável em uma grande variedade de ambientes severos, enquanto o alumínio metálico seria oxidado (um termo discutido com detalhes no Capítulo 19). Na verdade, um produto de reação comum na degradação química do alumínio é o óxido mais

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Figura 1.3 Tabela periódica dos elementos. Os elementos inerentemente metálicos na natureza aparecem em fundo cinza.

Figura 1.4 Diversas peças de alumínio fabricadas por deformação superplástica. O alto grau incomum de deformabilidade para essas ligas é possível com uma microestrutura minuciosa, cuidadosamente controlada. A formação superplástica utiliza a pressão do ar para esticar uma 'bolha' de folha de metal sobre um molde metálico. (Cortesia da Superform USA.)

quimicamente estável. Segundo, o Al_2O_3 cerâmico tem um ponto de fusão significativamente mais alto (2020 ºC) que o Al metálico (660 ºC), tornando-o um **refratário** popular (ou seja, um material resistente a alta temperatura de grande uso na construção de fornos industriais).

Como possui propriedades químicas e de resistência a temperaturas superiores, por que o Al_2O_3 não é usado para aplicações, como motores automotivos, no lugar do alumínio metálico? A resposta para essa pergunta está na propriedade mais limitante das cerâmicas — a fragilidade. O alumínio e outros metais possuem alta ductilidade, uma propriedade desejável que permite que eles sofram uma carga de impacto relativamente severa sem fraturas, enquanto o óxido de alumínio e outras cerâmicas não possuem essa propriedade. Assim, as cerâmicas são eliminadas de muitas aplicações estruturais porque são frágeis.

Os desenvolvimentos na tecnologia de cerâmica estão expandindo sua utilidade para aplicações estruturais, sem eliminar sua fragilidade inerente e aumentando sua resistência para níveis suficientemente altos e também a fraturas. (O importante conceito de *dureza à fratura* será introduzido no Capítulo 8.) No Capítulo 6, exploraremos a base da fragilidade das cerâmicas, além da promessa de cerâmicas estruturais de alta resistência. Um exemplo desses materiais é o nitreto de silício (Si_3N_4), um candidato importante para motores a jato que operam em altas temperaturas e são energeticamente mais eficientes — uma aplicação inconcebível para as cerâmicas tradicionais.

O óxido de alumínio é típico das cerâmicas tradicionais, e o óxido de magnésio (MgO) e a **sílica** (SiO_2) são outros bons exemplos. Além disso, SiO_2 é a base de uma família grande e complexa de **silicatos**, que inclui argilas e minerais do tipo argila. O nitrato de silício (Si_3N_4), mencionado anteriormente, é uma cerâmica não-óxido importante, usada em diversas aplicações estruturais. A grande maioria das cerâmicas comercialmente importantes é um composto químico feito de pelo menos um elemento metálico (ver Figura 1.3) e um de cinco elementos **não-metálicos** (C, N, O, P ou S). A Figura 1.5 ilustra os diversos metais (em cinza claro) e os cinco não-metais chave (em cinza escuro) que podem ser combinados para formar uma enorme gama de materiais cerâmicos. Lembre-se de que muitas cerâmicas comerciais incluem compostos e soluções de muito mais do que dois elementos, assim como as ligas metálicas comerciais são compostas de muitos elementos. A Figura 1.6 ilustra algumas cerâmicas comerciais tradicionais, e a Figura 1.7 mostra o exemplo de uma cerâmica avançada, o supercondutor em alta temperatura mostrado na capa do livro.

Os metais e as cerâmicas, mostrados nas figuras 1.2, 1.4, 1.6 e 1.7, possuem uma característica estru-

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Figura 1.5 Tabela periódica com os compostos cerâmicos indicados por uma combinação de um ou mais elementos metálicos (em cinza claro) com um ou mais elementos não-metálicos (em cinza escuro). Observe que os elementos silício (Si) e germânio (Ge) estão incluídos com os metais nesta figura, mas não foram incluídos na tabela periódica mostrada na Figura 1.3. Eles aparecem dessa forma aqui porque, na forma elementar, Si e Ge se comportam como semicondutores (Figura 1.16). O estanho elementar (Sn) pode ser um metal ou um semicondutor, dependendo de sua estrutura cristalina.

Figura 1.6 Algumas cerâmicas comuns para aplicações tradicionais da engenharia. Essas peças variadas com resistência característica a danos por altas temperaturas e ambientes corrosivos são usadas em diversos fornos e sistemas de processamento químico. (Cortesia da Duramic Products, Inc.)

tural semelhante na escala atômica: eles são **cristalinos**, o que significa que seus átomos constituintes são empilhados em um padrão regular, repetitivo. Uma distinção entre os materiais de tipo metálico e cerâmico é que, por técnicas de processamento bastante simples, muitas cerâmicas podem ser fabricadas em uma forma **não-cristalina** (ou seja, seus átomos são empilhados em padrões irregulares, aleatórios), ilustrada na Figura 1.8. O termo geral para sólidos não-cristalinos com composições comparáveis às das cerâmicas cristalinas é **vidro** (Figura 1.9). Os vidros mais comuns são silicatos; o vidro comum de janela é composto por, aproximadamente, 72% em peso de sílica (SiO_2), com o restante do material sendo principalmente óxido de sódio (Na_2O) e óxido de cálcio (CaO). Os vidros compartilham a propriedade da fragilidade com as cerâmicas cristalinas. Eles são materiais de engenharia importantes por suas outras propriedades, como a capacidade de transmitir a luz visível (além da radiação ultravioleta e infravermelha) e inércia química.

Um material menos tradicional é uma terceira categoria, **vitrocerâmica**. Certas composições de vidro (por exemplo, aluminossilicatos de lítio) podem ser totalmente **devitrificadas** (ou seja, transformadas do estado vítreo para o estado cristalino) por um tratamento térmico apropriado. Formando o molde do produto durante o estágio vítreo, podem ser obtidas formas complexas. A estrutura em escala microscópica de alta qualidade (bastante granular e sem porosidade) oferece um produto com força mecânica superior à de muitas cerâmicas cristalinas tradicionais. Um bônus adicional é que os compostos aluminossilicatos tendem a ter baixos coeficientes de expansão térmica, tornando-os resistentes a fraturas ocasionadas por rápidas mudanças de temperatura. Essa resistência a fraturas é uma vantagem importante em aplicações como utensílios para culinária (Figura 1.10).

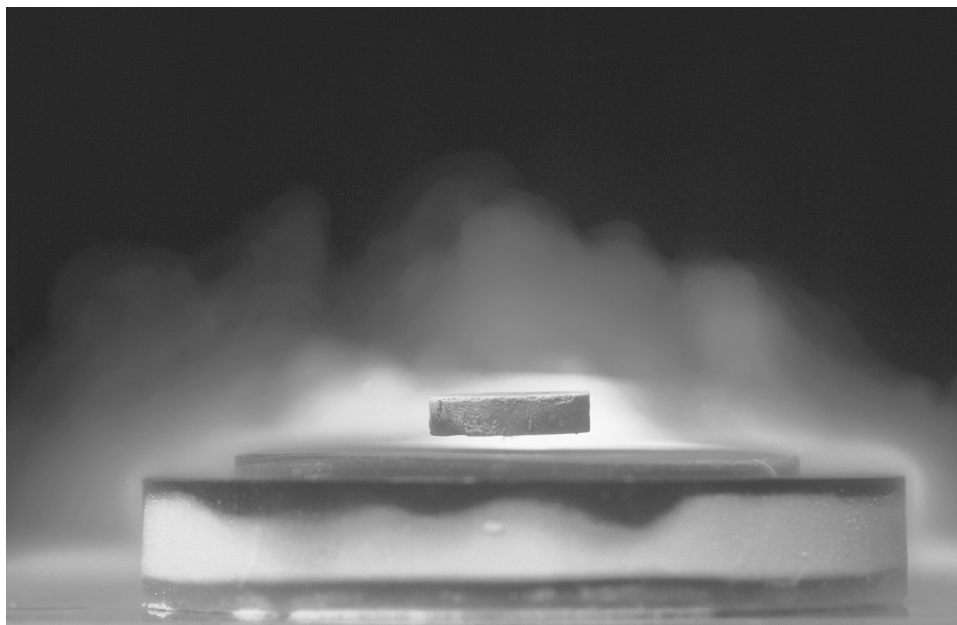



Figura 1.7 Conforme observado na capa deste livro, os supercondutores cerâmicos em alta temperatura estão entre as descobertas mais interessantes das últimas décadas. A natureza dessa cerâmica de óxido de ítrio-bário-cobre, mostrada flutuando acima de um ímã resfriado por nitrogênio líquido, é discutida com detalhes no Capítulo 15 (sobre comportamento elétrico) e no Capítulo 18 (sobre comportamento magnético). A temperatura criogênica do nitrogênio líquido (77 K) é 'alta' em relação às temperaturas próximas do zero absoluto, em que os materiais metálicos tendem a exibir supercondutividade.

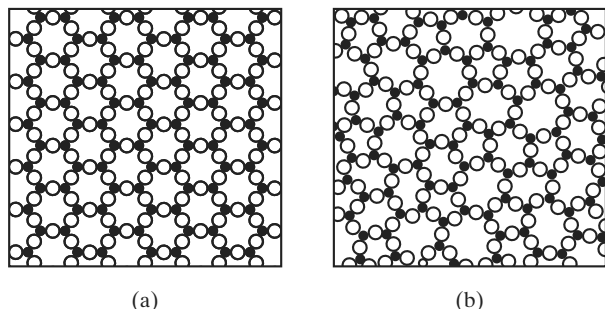



Figura 1.8 Comparação esquemática da estrutura em escala atômica de (a) uma cerâmica (cristalina) e (b) um vidro (não-cristalina). Os círculos abertos representam um átomo não-metálico, e os círculos pretos sólidos, um átomo de metal.

POLÍMEROS

Um impacto importante da tecnologia da engenharia moderna sobre a vida cotidiana tem sido causado por uma classe de materiais conhecida como **polímeros**. Um nome alternativo para essa categoria é **plásticos**, que descreve a grande facilidade de modelagem de muitos polímeros durante a fabricação. Esses materiais sintéticos, ou fabricados por seres humanos, são um ramo especial da química orgânica. Alguns exemplos de produtos poliméricos baratos e funcionais estão disponíveis a cada um de nós (Figura 1.11). O 'mero' em um polímero é uma única molécula de hidrocarboneto, como o etileno (C_2H_4). Os polímeros são moléculas de cadeia longa compostos de muitos meros juntos. O polímero comercial mais comum é o **polietileno** $(C_2H_4)_n$, onde *n* pode variar desde aproxi-

Figura 1.9 Alguns vidros de silicatos comuns para aplicações da engenharia. Esses materiais combinam as qualidades importantes de transmitir imagens visuais claras e resistir a ambientes quimicamente agressivos. (Cortesia da Corning Glass Works.)

Figura 1.10 Material de cozinha fabricado de uma cerâmica vítrea, que oferece boas propriedades mecânicas e térmicas. O prato de cassarola pode suportar um choque térmico de temperaturas simultaneamente altas (uma chama de fogo) e baixa (um bloco de gelo). (Cortesia da Corning Glass Works.)

Figura 1.11 As diversas peças internas de um medidor de tempo em estacionamento são feitas de um polímero de acetato. Os polímeros projetados normalmente são baratos e caracterizados por sua facilidade de moldagem e propriedades estruturais adequadas. (Cortesia da Du Pont Company, Engineering Polymers Division.)

madamente 100 até 1.000. A Figura 1.12 mostra a parte relativamente limitada da tabela periódica que está associada aos polímeros comerciais. Muitos polímeros importantes, incluindo o polietileno, são simplesmente compostos de hidrogênio e carbono. Outros contêm oxigênio (por exemplo, acrílico), nitrogênio (náilons), flúor (fluoroplásticos) e silício (silicones). Como o título descritivo indica, *plásticos* normalmente compartilham com os metais a propriedade mecânica desejável da ductilidade. Diferentemente das cerâmicas frágeis, os polímeros normalmente são alternativas leves e de baixo custo aos metais nas aplicações de desenho estrutural. A natureza da ligação química nos materiais poliméricos será explorada no Capítulo 2. Propriedades importantes relacionadas à ligação incluem resistência à deformação mais baixa em comparação com os metais e ponto de fusão mais baixo e reatividade química mais alta em comparação com cerâmicas e vidros. Apesar de suas limitações, os polímeros são materiais altamente versáteis e úteis. Tem havido um progresso substancial na última década no desenvolvimento de polímeros projetados com resistência e rigidez suficientemente altas para permitir seu uso como substitutos dos metais estruturais tradicionais. Um bom exemplo é o painel da carroceria de automóvel mostrado na Figura 1.13.

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw		

Figura 1.12 Tabela periódica com os elementos associados aos polímeros comerciais em fundo cinza.

Figura 1.13 O painel traseiro nesse carro esportivo foi uma aplicação pioneira de um polímero de engenharia em uma aplicação metálica estrutural tradicional. O polímero é um náilon moldado por injeção. (Cortesia da Du Pont Company, Engineering Polymers Division.)

COMPÓSITOS

As três categorias de materiais estruturais da engenharia que discutimos até aqui — metais, cerâmicas e polímeros — contêm diversos elementos e compostos que podem ser classificados por sua ligação química. Essas classificações serão descritas no Capítulo 2. Outro conjunto importante de materiais é composto de algumas combinações individuais das categorias anteriores. Esse quarto grupo é o de **compósitos** e, talvez, nosso melhor exemplo seja a **fibra de vidro**. Esse compósito de fibras de vidro embutidas em uma matriz de polímero é muito comum. Característica de bons compósitos, a fibra de vidro tem as melhores propriedades de cada componente, produzindo um produto que é superior a qualquer um dos componentes separadamente. A alta resistência das fibras de vidro de pequeno diâmetro é combinada com a ductilidade da matriz de polímeros para produzir um material forte, capaz de suportar a carga normal exigida de um material estrutural.

Nem é preciso ilustrar uma região da tabela periódica como característica dos compósitos, pois eles envolvem praticamente a tabela inteira, exceto os gases nobres (coluna O). Três tipos principais de estruturas de compósitos da engenharia serão discutidos com detalhes no Capítulo 14. A fibra de vidro é típica de muitos materiais sintéticos reforçados com fibra (Figura 1.14). A *madeira* é um excelente exemplo de material natural com propriedades mecânicas úteis, devido à sua estrutura reforçada com fibra. O *concreto* é um exemplo comum de compósito agregado. Tanto a brita quanto a areia reforçam uma complexa matriz cimento-silicato. Além desses exemplos relativamente comuns, o campo dos compósitos inclui alguns dos materiais mais avançados usados na engenharia (Figura 1.15).

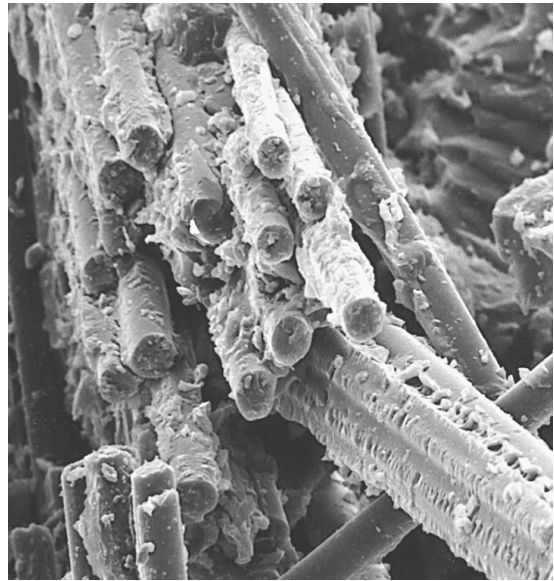



Figura 1.14 Exemplo de um compósito de fibra de vidro, composto de fibras de vidro reforçando, em escala microscópica, uma matriz de polímero. A tremenda profundidade de campo nessa imagem microscópica é característica do microscópio eletrônico de varredura (SEM) (Cortesia da Owens-Corning Fiberglas Corporation.)

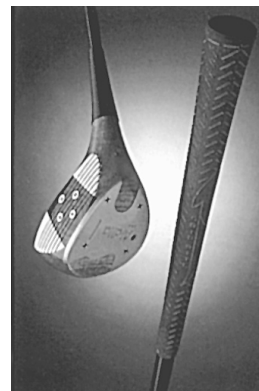



Figura 1.15 Cabeça e corpo do taco de golfe moldados a partir de um compósito de epóxi reforçado com fibra de grafite. Os tacos de golfe feitos desse sistema de compósito avançado são mais fortes, mais rígidos e mais leves que o equipamento convencional, permitindo que o jogador lance a bola para mais longe com maior controle. (Cortesia da Fiberite Corporation.)

SEMICONDUTORES

Enquanto os polímeros são materiais de engenharia altamente visíveis, que tiveram um grande impacto na sociedade contemporânea, os semicondutores são relativamente invisíveis, mas têm um impacto social comparável. A tecnologia certamente revolucionou a sociedade, mas a eletrônica no estado sólido revolucionou a própria tecnologia. Um grupo de elementos e compostos relativamente pequeno tem uma pro-

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Figura 1.16 Tabela periódica com os semicondutores elementares em cinza escuro e os elementos que formam os compostos semicondutores em cinza claro. Os compostos semicondutores são formados por pares de elementos das colunas III e V (por exemplo, GaAs) ou das colunas II e VI (por exemplo, CdS).

priedade elétrica importante, a *semicondutitividade*, mas eles não são bons condutores elétricos nem bons isolantes elétricos. Em vez disso, sua capacidade de conduzir eletricidade é intermediária. Esses materiais são chamados de **semicondutores** e, em geral, não se encaixam em qualquer uma das quatro categorias de materiais estruturais baseadas na ligação atômica. Conforme discutimos anteriormente, os metais são inerentemente bons condutores elétricos. As cerâmicas e os polímeros (não-metais) geralmente são fracos condutores, mas bons isolantes. Uma seção importante da tabela periódica aparece em cinza escuro na Figura 1.16. Esses três elementos semicondutores (Si, Ge e Sn) da Coluna IV A servem como um tipo de limite entre os elementos metálicos e não-metálicos. Silício (Si) e germânio (Ge), semicondutores elementares bastante utilizados, são excelentes exemplos dessa classe de materiais. O controle preciso da pureza química permite o controle preciso das propriedades eletrônicas. À medida que foram desenvolvidas técnicas para produzir variações na pureza química em regiões muito pequenas, circuitos eletrônicos sofisticados foram produzidos em áreas excepcionalmente pequenas (Figura 1.17). Um **microcircuito** é a base da revolução atual na tecnologia.

Os elementos sombreados em cinza claro na Figura 1.16 formam compostos que são semicondutores. Alguns exemplos incluem o arseneto de gálio (GaAs), usado como um retificador de alta temperatura e material de laser, e sulfeto de cádmio (CdS), usado como uma célula solar de custo relativamente baixo para conversão da energia solar em energia elétrica útil. Os diversos compostos formados por esses elementos mostram semelhanças a muitos dos compostos cerâmicos. Com acréscimos de impureza apropriados, algumas das cerâmicas exibem comportamento semicondutor [por exemplo, o óxido de zinco (ZnO), que é bastante usado como material fosforescente nas telas de televisor em cores].

1.4 Da estrutura às propriedades

Para entender as propriedades ou características observáveis dos materiais da engenharia, é necessário entender sua estrutura em uma escala atômica e/ou microscópica. Praticamente, cada propriedade principal das cinco categorias de materiais que esboçamos resulta diretamente de mecanismos que ocorrem no nível atômico ou microscópico.

Existe um tipo especial de arquitetura associada a essas escalas diminutas. A Figura 1.8 ilustrou, de maneira simplificada, a natureza de uma **arquitetura em escala atômica** para arranjos cristalinos (regulares, repetitivos) e não-cristalinos (irregulares, aleatórios) dos átomos. A Figura 1.14 ilustrou a natureza de uma **arquitetura em escala microscópica**, em que as fibras de vidro reforçadoras de um compósito de alta rigidez são contrastadas com a matriz polimérica ao redor. A diferença na escala entre os níveis 'atômico' e 'microscópico' deve ser compreendida. A estrutura mostrada na Figura 1.14 representa uma ampliação de aproximadamente 1.000 vezes, enquanto a da Figura 1.8 mostra uma ampliação de aproximadamente 10.000.000 vezes.

O efeito dramático que essa estrutura tem sobre as propriedades é mais bem ilustrado por dois exem-

(a)

(b)

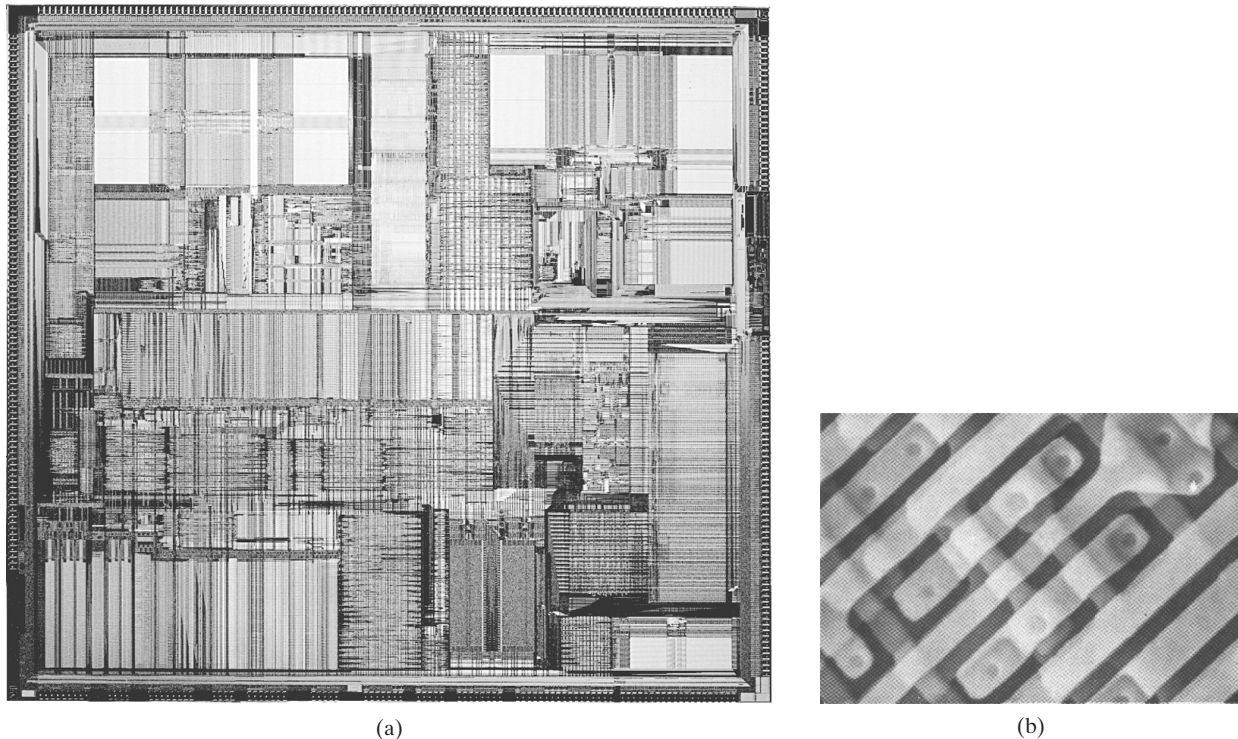



Figura 1.17 (a) Microcircuito típico contendo um complexo arranjo de regiões semicondutoras. (Fotografia cortesia da Intel Corporation.) (b) Um microcircuito visto com um microscópio eletrônico de varredura. (*De Metals Handbook, Materials Characterization*, 9. ed. Ohio: American Society for Metals, vol. 10, 1986.)

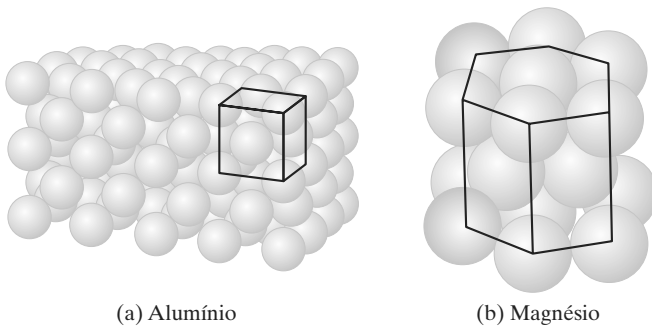



Figura 1.18 Comparação das estruturas cristalinas para (a) alumínio e (b) magnésio.

plos, um da escala atômica e um da escala microscópica. Qualquer engenheiro responsável por selecionar vários metais para aplicações de projeto precisa estar ciente de que algumas ligas são relativamente dúcteis, enquanto outras são relativamente frágeis. As ligas de alumínio são tipicamente dúcteis, enquanto as de magnésio normalmente são frágeis. Essa diferença fundamental se relaciona diretamente com suas diversas estruturas cristalinas (Figura 1.18). A natureza dessas estruturas cristalinas será detalhada no Capítulo 3. Por enquanto, observe apenas que a estrutura do alumínio segue um arranjo cúbico, e a do magnésio, um arranjo hexagonal. No Capítulo 6, mostraremos que a ductilidade depende de a deformação mecânica ocorrer facilmente na escala atômica e que existem quatro vezes mais mecanismos para deformação da estrutura cristalina do alumínio que do magnésio. Essa diferença é equivalente a ter quatro vezes o número de avenidas disponíveis para ductilidade nas ligas baseadas no alumínio que nas ligas baseadas no magnésio. O resultado disso é a fragilidade relativa das ligas de magnésio (Figura 1.19). Nos capítulos 6 e 10, veremos que o comportamento mecânico de determinado tipo de liga metálica também pode ser dramaticamente afetado pelo tratamento térmico e/ou variações na composição da liga.

Uma realização significativa na tecnologia dos materiais foi o desenvolvimento das cerâmicas transparentes, que possibilitou novos produtos e melhorias substanciais em outros (por exemplo, na iluminação comercial). Para transformar a cerâmica tradicionalmente opaca, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), em materiais opticamente transparentes foi necessária uma mudança fundamental na arquitetura em escala microscópica. A cerâmica comercial é freqüentemente produzida pelo aquecimento de pós cristalinos a altas temperaturas até que seja formado um produto relativamente forte e denso. A cerâmica tradicional feita dessa forma continha uma quantidade substancial de porosidade residual (figuras 1.20 a e b), correspondente ao espaço aberto entre as partículas de pó originais antes do processamento em alta tem-

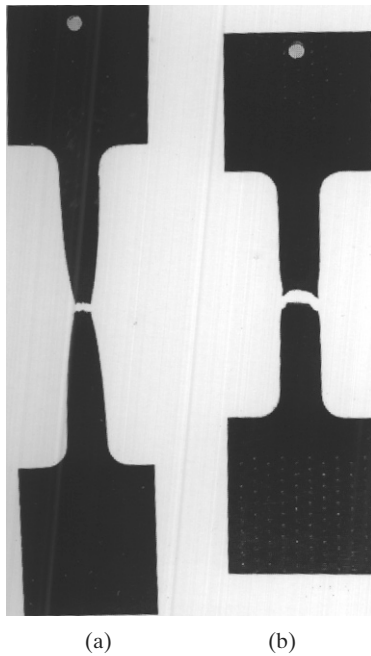



Figura 1.19 Contraste no comportamento mecânico do (a) alumínio (relativamente dúctil) e (b) magnésio (relativamente frágil) resultantes da estrutura em escala atômica mostrada na Figura 1.18. Cada amostra foi puxada com tensão até ser fraturada. (Cortesia de R. S. Wortman.)

peratura. A porosidade leva à perda de transmissão de luz visível (ou seja, uma perda na transparência), oferecendo um mecanismo de dispersão de luz. Cada interface Al_2O_3– ar em uma superfície porosa é uma fonte de refração de luz (mudança de direção). Apenas cerca de 0,3% de porosidade pode fazer com que o Al_2O_3 seja translúcido (capaz de transmitir uma imagem difusa) e 3% de porosidade pode fazer com que o material seja completamente opaco (figuras 1.20a e b). A eliminação de porosidade foi resultante de uma invenção* relativamente simples, que envolveu o acréscimo de uma pequena quantidade de impureza (0,1% em peso de MgO), que fez com que o processo de densificação em alta temperatura para o pó de Al_2O_3 se completasse. A microestrutura sem porosidade resultante produziu um material quase transparente (figuras 1.20c e d) com uma propriedade adicional importante — excelente resistência ao ataque químico pelo vapor de sódio em alta temperatura. Os cilindros de Al_2O_3 translúcido se tornaram o centro do projeto de lâmpadas de vapor de sódio em alta temperatura (1000 ºC), que oferecem iluminação substancialmente maior que as lâmpadas convencionais (100 lúmens/W em comparação com 15 lúmens/W). Uma lâmpada de vapor de sódio é mostrada na Figura 1.21.

Os dois exemplos que citamos são demonstrações típicas e importantes de como as propriedades dos materiais da engenharia resultam diretamente da estrutura. Em todo este livro, estaremos alertas à demonstração contínua desse inter-relacionamento para todos os materiais de importância aos engenheiros.

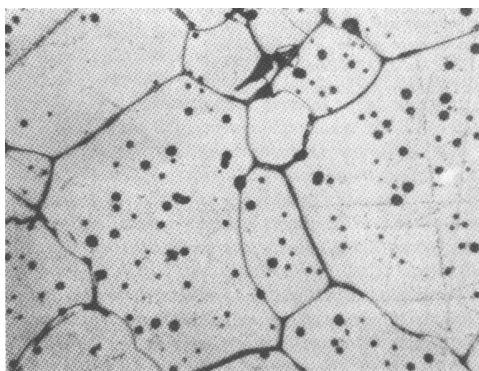
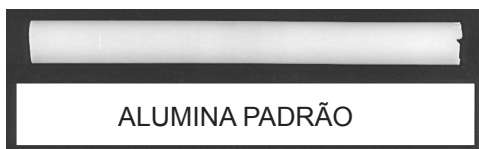
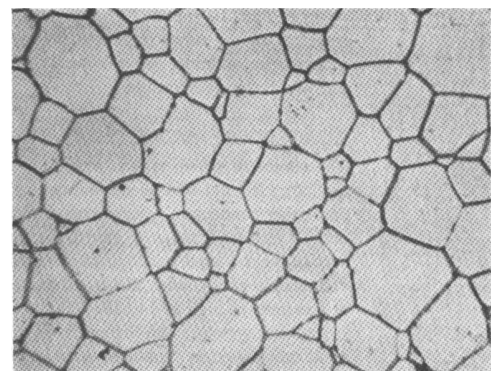
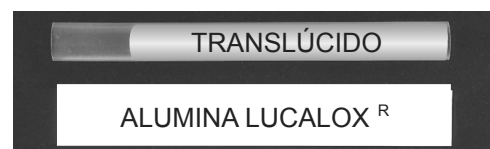



Figura 1.20 Microestrutura porosa no Al_2O_3 policristalino (a) leva a um material opaco (b). A microestrutura quase sem porosidade no Al_2O_3 policristalino (c) leva a um material translúcido (d). (Cortesia de C. E. Scott, General Electric Company.)

* R. L. Coble, U.S. Patent 3, 026, 210, 20 mar., 1962.

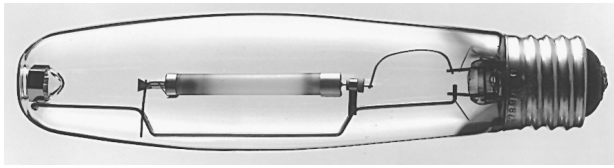



Figura 1.21 Lâmpada de vapor de sódio em alta temperatura, que se tornou possível pelo uso de um cilindro de Al_2O_3 translúcido para conter o vapor de sódio. (Observe que o cilindro de Al_2O_3 está dentro do envelope de vidro exterior.) (Cortesia da General Electric Company.)

1.5 Processamento de materiais

O uso de materiais na tecnologia moderna depende, em última análise, de nossa capacidade de fabricá-los. Nas partes II e III deste texto, discutiremos como cada um dos cinco tipos de materiais é produzido. O tópico sobre **processamento** de materiais tem duas funções. Primeiro, ele oferece uma compreensão maior da natureza de cada tipo de material. Segundo, e mais importante, ele oferece uma apreciação dos efeitos do histórico do processamento nas propriedades.

Veremos que a tecnologia de processamento varia desde métodos tradicionais, como modelagem de metal (Figura 1.22), até as técnicas mais contemporâneas de fabricação de microcircuitos eletrônicos (Figura 1.23).

Figura 1.22 Derramando ferro fundido em moldes para modelagem. Até mesmo essa forma tradicional de processamento de material está se tornando cada vez mais sofisticada. Esse derramamento ocorreu na 'Fábrica do Futuro', discutida na caixa do Capítulo 11. (Cortesia do Casting Emission Reduction Program – CERP.)

Figura 1.23 O laboratório moderno de fabricação de circuitos integrados representa o que há de melhor em processamento de materiais. (Cortesia da Faculdade de Engenharia da Universidade da Califórnia, Davis.)

1.6 Seleção de materiais

Na Seção 1.3, respondemos à pergunta "que materiais estão disponíveis para mim?" Na Seção 1.4, vimos por que esses diferentes materiais se comportam de maneiras especiais. Na Seção 1.5, respondemos "como eu produzo um material com propriedades ideais?" Agora, temos que encarar uma pergunta nova e óbvia: "que material eu seleciono para determinada aplicação?" **Seleção de materiais** é a decisão final, prática, no processo de projeto da engenharia, e pode determinar o sucesso ou o fracasso desse projeto. (Esse aspecto importante do processo da engenharia será discutido no Capítulo 20.) Na verdade, existem duas decisões separadas a serem feitas. Primeiro, deve-se decidir qual tipo geral de material é apropriado (por exemplo, metal ou cerâmica). Segundo, o melhor material específico dentro dessa categoria deverá ser encontrado (por exemplo, a liga de magnésio é preferível ao alumínio ou aço?).

A escolha do tipo de material apropriado às vezes é simples e óbvia. Um dispositivo eletrônico em estado sólido exige um componente semicondutor, e condutores ou isolantes são inteiramente impróprios em seu lugar. A maioria das escolhas é menos óbvia. A Figura 1.24 ilustra a seqüência de escolhas necessárias para se fazer uma seleção final do metal quanto ao tipo apropriado de material para um cilindro de gás comercial [ou seja, um recipiente que precisa ser capaz de armazenar gases a pressões de até 14 MPa (2.000 psi) por períodos indefinidos].

Assim como o metal é um substituto impróprio para os semicondutores, os materiais semicondutores não podem ser considerados para aplicações estruturais de rotina. Dos três materiais estruturais comuns (metais, cerâmicas e polímeros), os polímeros devem ser rejeitados inicialmente devido às resistências normalmente baixas. Embora algumas cerâmicas estruturais possam suportar a carga de serviço prevista, elas geralmente deixam de fornecer a ductilidade necessária para sobreviver ao manuseio prático. O uso de tal material frágil em um processo que contenha pressão pode ser extremamente perigoso. Vários metais comuns oferecem resistência e ductilidade suficientes para servir como excelentes candidatos. Também deve ser observado que muitos compósitos reforçados com fibra podem satisfazer os requisitos

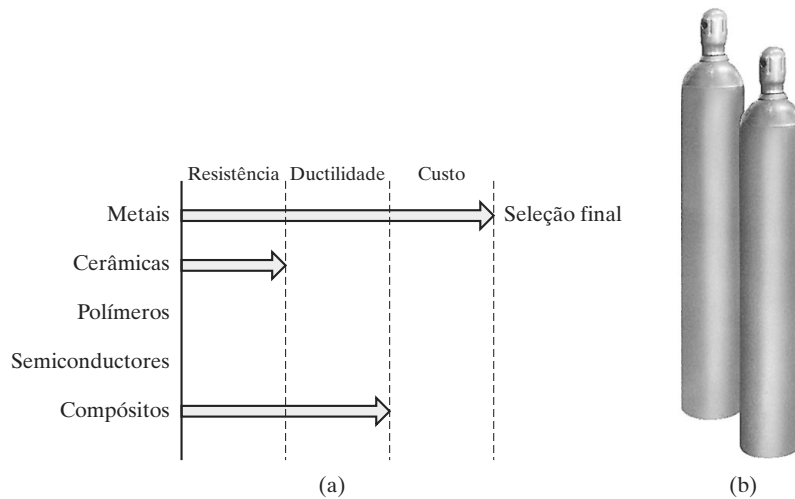



Figura 1.24 (a) Seqüência de escolhas que levam à seleção de metal como tipo de material apropriado para a construção de um cilindro de gás comercial. (b) Cilindros de gás comerciais. (Cortesia da Matheson Division da Searle Medical Products.)

de projeto; porém, o terceiro critério, o custo, elimina-os da competição. O custo adicional para fabricar esses sistemas de material mais sofisticado é justificado apenas se houver uma vantagem especial. O peso reduzido é uma dessas vantagens que, normalmente, justificam o custo.

Reduzir a seleção aos metais ainda deixa uma lista enorme de materiais candidatos. Até mesmo a consideração de ligas comercialmente disponíveis, com preço moderado e propriedades mecânicas aceitáveis, pode oferecer uma lista substancial de candidatos. Ao fazer a seleção final da liga, comparações de propriedade precisam ser realizadas em cada etapa no caminho. Propriedades mecânicas superiores podem dominar a seleção em certas junções no caminho, mas geralmente o custo domina. O desempenho mecânico geralmente focaliza uma escolha entre a resistência do material e sua deformabilidade.

RESUMO

A grande variedade de materiais disponíveis aos engenheiros pode ser dividida em cinco categorias: metais, cerâmicas e vidros, polímeros, compósitos e semicondutores. As três primeiras categorias podem ser associadas a tipos distintos de ligação atômica. Os compósitos envolvem combinações de dois ou mais materiais das três primeiras categorias. Essas quatro primeiras categorias compreendem os materiais estruturais. Os semicondutores compreendem uma categoria separada de materiais eletrônicos, distinta por sua exclusiva condutividade elétrica intermediária. Para entender as propriedades desses vários materiais, é preciso examinar a estrutura em escala microscópica ou atômica. A ductilidade relativa de certas ligas metálicas está relacionada à arquitetura em escala atômica. De modo semelhante, o desenvolvimento de cerâmicas transparentes exige o controle cuidadoso de uma arquitetura em escala microscópica. Quando as propriedades dos materiais são compreendidas, o material apropriado para determinada aplicação pode ser processado e selecionado. A seleção de materiais é feita em dois níveis. Primeiro, existe a competição entre as diversas categorias de materiais. Segundo, existe a competição dentro da categoria mais apropriada para o material específico ideal. Além disso, novos desenvolvimentos podem levar à seleção de um material alternativo para determinado design. Agora, prosseguimos para o corpo do texto, com os termos *engenharia* e *ciência dos materiais* servindo para definir esse ramo da engenharia. Também oferecemos as principais palavras que formam os títulos das várias partes do texto: I ('ciência'– os fundamentos), II e III ('materiais' – materiais estruturais, eletrônicos, ópticos e magnéticos) e IV ('engenharia' – materiais no projeto da engenharia).

PRINCIPAIS TERMOS

Muitos periódicos técnicos incluem um conjunto dos principais termos em cada artigo. Essas palavras servem à finalidade prática de recuperação de informações, mas também oferecem um resumo conveniente dos conceitos importantes nessa publicação. Dessa forma, uma lista dos principais termos será dada ao final de cada capítulo. Os alunos podem usá-la como um guia conveniente para os principais conceitos que deverão aprender nesse capítulo. Um glossário abrangente, fornecido no Apêndice 7, oferece definições dos principais termos de todos os capítulos.

arquitetura em escala atômica (9)
arquitetura em escala microscópica (9)
cerâmica (3)
compósito (8)
cristalino (5)
devitrificado (5)
ductilidade (3)
fibra de vidro (8)
frágil (3)
Idade da Pedra (1)
Idade do Bronze (1)
Idade do Ferro (1)
liga (1)
metálico (3)
microcircuito (9)
não-cristalino (5)
não-metálico (4)
plástico (6)
polietileno (6)
polímero (6)
processamento (12)
refratário (4)
seleção de materiais (12)
semicondutor (9)
sílica (4)
silicato (4)
vidro (5)
vitrocerâmica (5)

REFERÊNCIAS

Ao final de cada capítulo, citaremos uma pequena lista com algumas das principais fontes de informações relacionadas para o aluno que desejar realizar uma leitura adicional. Para o Capítulo 1, as referências são alguns dos livros-texto genéricos no campo de engenharia e ciência dos materiais.

ASKELAND, DR; PHULE, PP. *The Science and Engineering of Materials,* 4. ed. Pacific Grove: Thomson Brooks/Cole, 2003.

CALLISTER, WD. *Materials Science and Engineering — An Introduction*, 6. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

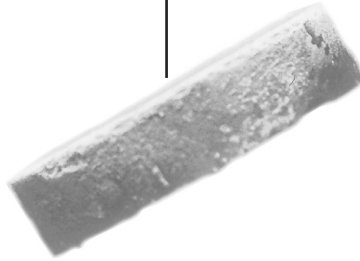
SCHAFFER, JP; SAXENA, A; ANTOLOVICH, SD; SANDERS, TH; WARNER JR e SB. *The Science and Design of Engineering Materials*, 2. ed., Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1999.

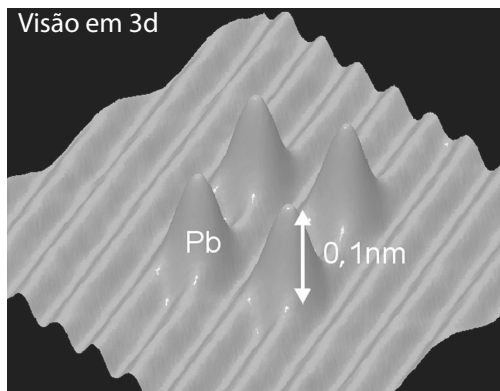
SMITH, WF. *Foundations of Materials Science and Engineering*, 3. ed. Boston: McGraw-Hill Higher Education, 2004.

Parte **I**

Os fundamentos

Os microscópios eletrônicos de varredura são ferramentas especialmente úteis para caracterizar a natureza fundamental dos materiais. (Cortesia do Departamento de Engenharia Química e Ciência dos Materiais, Universidade da Califórnia, Davis).

Começamos nossa exploração do campo da engenharia e ciência dos materiais focalizando a ciência dos materiais. Os capítulos de 2 a 10 abordam diversos tópicos fundamentais da física e da química. O aluno já pode ter visto muitos dos conceitos do Capítulo 2 (ligação atômica) em cursos anteriores. De interesse especial para o campo da ciência dos materiais é o papel da ligação atômica por fornecer um esquema de classificação para os materiais. As ligações metálica, iônica e covalente correspondem aproximadamente às categorias dos metais, cerâmicas e polímeros. O Capítulo 3 apresenta as estruturas cristalinas de muitos materiais de engenharia, enquanto o Capítulo 4 identifica diversas imperfeições que podem ocorrer dentro dessas estruturas. Os capítulos 3 e 4 também incluem uma introdução a ferramentas, como difração de raios X, e vários tipos de microscópio para caracterizar essas estruturas e seus defeitos em escalas atômica e

microscópica. No Capítulo 5, vemos que alguns dos defeitos estruturais desempenham um papel central na difusão em estado sólido e, no Capítulo 6, descobrimos que outros defeitos são responsáveis por parte do comportamento mecânico dos materiais. O Capítulo 7 apresenta seu comportamento térmico e, no Capítulo 8, vemos que certos processos mecânicos e térmicos (como usinagem e solda) podem levar à sua falha. No Capítulo 9, somos apresentados aos diagramas de fase que servem como ferramentas úteis para prever as estruturas em escala microscópica dos materiais produzidos em uma taxa relativamente baixa, mantendo o equilíbrio ao longo do processo. No Capítulo 10, sobre *cinética*, vemos o efeito dos tratamentos térmicos mais rápidos que levam a microestruturas adicionais. Por toda a Parte I, veremos que os princípios fundamentais da física e da química permeiam o comportamento prático dos materiais da engenharia.

Capítulo 2 Ligação atômica

O microscópio de tunelamento (Seção 4.6) permite a obtenção de imagens de átomos individuais ligados a uma superfície material. Nesse caso, o microscópio também foi usado para manipular os átomos em um padrão simples. Quatro átomos de chumbo aparecem formando um retângulo na superfície de um cristal de cobre. (De G. Meyer e K. H. Rieder, MRS Bulletin 23 28, 1998.)

O Capítulo 1 introduziu os tipos básicos de materiais disponíveis aos engenheiros. Uma base desse sistema de classificação é encontrada na natureza da ligação atômica nos materiais. A ligação atômica se divide em duas categorias gerais. A *ligação primária* envolve a transferência ou o compartilhamento de elétrons e produz uma junção relativamente forte dos átomos adjacentes. As ligações iônica, covalente e metálica estão nessa categoria. A *ligação secundária* envolve uma atração relativamente fraca entre os átomos, na qual não ocorre qualquer transferência ou compartilhamento de elétrons. As ligações de Van der Waals estão nessa categoria. Cada um dos quatro tipos fundamentais de materiais da engenharia (metais, cerâmicas e vidros, polímeros e semicondutores) está associado a certo tipo (ou tipos) de ligação atômica. Compósitos, naturalmente, são combinações de tipos fundamentais.

2.1 Estrutura atômica

Para entender a ligação entre os átomos, temos de apreciar a estrutura dentro dos átomos individuais. Para esse propósito, basta usar um modelo planetário relativamente simples da estrutura atômica — ou seja, **elétrons** (os planetas) giram em torno de um **núcleo** (o Sol).

Não é preciso considerar a estrutura detalhada do núcleo, para a qual os físicos catalogaram uma grande quantidade de partículas elementares. Só precisamos considerar o número de **prótons** e **nêutrons** no núcleo como base da identificação química de determinado átomo. A Figura 2.1 é um modelo planetário de um átomo de carbono. Essa ilustração é esquemática e definitivamente não está em escala. Na realidade, o núcleo é muito menor, embora contenha quase toda a massa do átomo. Cada próton e nêutron possui uma massa de aproximadamente $1{,}66 \times 10^{-24}$ g. Esse valor é denominado **unidade de massa atômica** (**uma**). É conveniente expressar a massa dos materiais elementares nessas unidades. Por exemplo, o isótopo de carbono mais comum, C^{12} (que aparece na Figura 2.1), contém em seu núcleo seis prótons e seis nêutrons, com uma **massa atômica** de 12 uma. Também é conveniente ob-

Figura 2.1 Esquema do modelo planetário de um átomo de C^{12}.

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1 H 1,008																	2 He 4,003
3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,71	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,4	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,22	78 Pt 195,09	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226,03	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)												

58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lw (260)

Figura 2.2 Tabela periódica dos elementos, indicando o número atômico e a massa atômica (em uma).

servar que existem 6,023 x 10^{23} uma por grama. Esse valor grande, conhecido como **número de Avogadro***, representa o número de prótons ou nêutrons necessários para produzir uma massa de 1 g. O número de Avogadro de átomos de determinado elemento é denominado **átomo-grama**. Para um composto, o termo correspondente é **mol**; ou seja, um mol de NaCl contém o número de Avogadro de átomos de Na *e* o número de Avogadro de átomos de Cl.

O número de Avogadro de átomos de C^{12} teria uma massa de 12,00 g. O carbono que ocorre naturalmente possui uma massa atômica de 12,011 uma, pois nem todos os átomos de carbono contêm seis nêutrons em seus núcleos. Em vez disso, alguns contêm sete. Diferentes números de nêutrons (seis ou sete) identificam diferentes **isótopos** — diversas formas de um elemento que diferem no número de nêutrons no núcleo. Na natureza, 1,1% dos átomos de carbono são o isótopo C^{13}. No entanto, os núcleos de todos os átomos de carbono contêm seis prótons. Em geral, o número de prótons no núcleo é conhecido como **número atômico** do elemento. A periodicidade bem conhecida dos elementos químicos é baseada nesse sistema de números atômicos e massas atômicas elementares, organizado em **grupos** quimicamente semelhantes (colunas verticais) em uma **tabela periódica** (Figura 2.2).

Enquanto a identificação química é feita em relação ao núcleo, a ligação atômica envolve os elétrons e os **orbitais eletrônicos** . O elétron, com massa de 0,911 x 10^{-27} g, tem uma contribuição mínima para a massa atômica de um elemento. Entretanto, essa partícula tem uma carga negativa de 1,6 x 10^{-19} coulomb (C) e é igual em magnitude à carga de +1,6 x 10^{-19} C de cada próton. (Naturalmente, o nêutron é eletricamente neutro.)

Os elétrons são excelentes exemplos da dualidade onda-partícula; ou seja, eles são entidades em escala atômica que exibem um comportamento tipo onda e tipo partícula. Está além do escopo deste livro tratar dos princípios da mecânica quântica que definem a natureza dos orbitais eletrônicos (com base na característica ondulatória dos elétrons). Entretanto, um breve resumo da natureza dos orbitais eletrônicos é útil neste ponto. Como vemos esquematicamente na Figura 2.1, os elétrons são agrupados em posições orbitais fixas em relação a um núcleo. Além disso, o raio de cada orbital é caracterizado por um **nível de energia**, uma energia de ligação fixa entre o elétron e seu núcleo. A Figura 2.3 mostra um *diagrama de níveis de energia* para os elétrons em um átomo de C^{12}. É importante observar que os elétrons em torno de um núcleo de C^{12} ocupam esses níveis de energia específicos, com energias intermediárias proibidas. As energias proibidas correspondem a condições inaceitáveis pela mecânica quântica, ou seja, ondas estacionárias não podem ser formadas.

Uma lista detalhada das configurações eletrônicas para os elementos da tabela periódica pode ser vista

* Amadeo Avogadro (1776–1856), físico italiano que, entre outras contribuições, criou o termo *molécula*. Infelizmente, sua hipótese de que todos os gases (em determinada temperatura e pressão) contêm o mesmo número de moléculas por unidade de volume, de modo geral, não foi aceita como correta antes de sua morte.

Figura 2.3 O diagrama de níveis de energia para os elétrons orbitais em um átomo de C^{12}. Observe a convenção de sinais. Uma energia negativa corresponde à atração. Os elétrons 1s estão mais próximos do núcleo (veja a Figura 2.1) e ligados mais fortemente (energia de ligação = −283,9 eV). Os elétrons em orbitais externos possuem uma energia de ligação de apenas -6,5 eV. O nível zero da energia de ligação corresponde a um elétron completamente removido do potencial atrativo do núcleo.

no Apêndice 1, junto com diversos dados úteis. O arranjo da tabela periódica (Figura 2.2) é, em grande parte, uma manifestação do 'preenchimento' sistemático dos orbitais com elétrons, conforme resumido no Apêndice 1. A notação para a rotulagem dos orbitais eletrônicos é derivada dos números quânticos da mecânica ondulatória. Esses inteiros se relacionam às soluções para as equações de onda apropriadas. Não tratamos desse sistema de numeração com detalhes neste livro; em vez disso, basta apreciar o sistema básico de rotulagem. Por exemplo, o Apêndice 1 nos diz que existem dois elétrons no orbital 1s. O 1 é um número quântico principal, identificando esse nível de energia como o primeiro que está mais próximo do núcleo atômico. Também existem dois elétrons associados a cada um dos orbitais 2s e 2p. A notação s, p, e assim por diante, refere-se a um conjunto adicional de números quânticos. A notação literal um tanto confusa é derivada da terminologia dos antigos espectroscopistas. Os seis elétrons no átomo de C^{12} são então descritos como uma distribuição $1s^2 2s^2 2p^2$; ou seja, dois elétrons no orbital 1s, dois em 2s e dois em 2p. Na verdade, os quatro elétrons no orbital mais externo do C^{12} se redistribuem em um padrão mais simétrico para produzir a geometria característica da ligação entre átomos de carbono e átomos adjacentes (geralmente descritos como $1s^2 2s^1 2p^3$). Essa configuração sp^3 no segundo nível de energia do carbono, chamada **hibridização**, é indicada nas figuras 2.1 e 2.3 e discutida com mais detalhes na Seção 2.3 (observe especialmente a Figura 2.19.)

A ligação de átomos adjacentes é um processo essencialmente eletrônico. As **ligações primárias** fortes são formadas quando os elétrons do orbital mais externo são transferidos ou compartilhados entre os átomos. As **ligações secundárias** mais fracas resultam de uma atração mais sutil entre cargas positivas e negativas, sem transferência ou compartilhamento real de elétrons. Na próxima seção, veremos as várias possibilidades de ligação de uma maneira sistemática, começando com a ligação iônica.

O MUNDO DOS MATERIAIS

Nomeando um novo elemento químico

A tabela periódica geralmente é um dos primeiros itens aos quais somos apresentados quando começamos a explorar a ciência moderna mais a sério. Esse arranjo sistemático dos elementos químicos, naturalmente, é útil para fornecer uma compreensão visual das semelhanças e diferenças dos vários elementos químicos. O papel da tabela periódica como um registro permanente dessa importante informação às vezes esconde o fato de que, em algum ponto no tempo, cada elemento teve que receber um nome. Alguns nomes, como *ferro*, simplesmente evoluíram de linguagens mais antigas (o alemão antigo *isarn*, que levou ao inglês antigo *iren*, com o símbolo químico *Fe*, que veio do latim *ferrum*).

À medida que alguns elementos eram descobertos, eles recebiam nomes em honra do país onde foram descobertos ou sintetizados (por exemplo, *germanium* para a Alemanha, ou Germânia). Os avanços que ocorreram na física e na química no século XX possibilitaram a síntese de novos elementos que não são encontrados na natureza e que possuem números atômicos maiores que o do urânio (93). Esses elementos transurânicos normalmente tinham nomes que honravam grandes cientistas do passado (por exemplo, *mendelévio* para Dmitri Mendeleev, o químico russo do século XIX que idealizou a tabela periódica). A maior autoridade na síntese dos elementos transurânicos foi o Dr. Glenn Seaborg (1913-1999), professor de química na Universidade da Califórnia, em Berkeley. (Foi idéia de Seaborg reconfigurar a tabela periódica original de Mendeleev, desmembrando a série dos actinídeos abaixo da tabela principal.) Seaborg e sua equipe descobriram o plutônio e outros nove elementos transurânicos, incluindo o elemento 106, que foi chamado de *seabórgio* em sua homenagem.

O professor Seaborg recebeu a honra de ser a primeira pessoa a ter um elemento com seu nome enquanto ainda estava vivo. Ele legitimamente considerou essa honra

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg												

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

muito maior que seu Prêmio Nobel de Química concedido em 1951. Embora o seabórgio tenha sido sintetizado apenas em pequenas quantidades e possa não desempenhar um papel significativo na engenharia e na ciência dos materiais, seu homônimo, o professor Seaborg, foi um grande defensor desse campo. Seu entusiasmo pelos materiais veio em conformidade com seu longo tempo de serviço como Presidente da Comissão de Energia Atômica (o predecessor do Departamento de Energia de hoje). Ele foi citado na edição de janeiro de 1980 da ASM News como autor da frase "engenharia e ciência dos materiais serão essenciais para a solução dos problemas que acompanham as fontes de energia do futuro". A visão do professor Seaborg é tão verdadeira hoje quanto era há mais de duas décadas.

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.1

A análise química nos laboratórios de ciência de materiais é, constantemente, realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura. Sabemos que um feixe de elétrons gera raios X característicos que podem ser usados para identificar elementos químicos. Esse instrumento sonda um volume relativamente cilíndrico na superfície de um material sólido. Calcule o número de átomos em uma amostra cilíndrica de 1 μm de diâmetro por 1 μm de profundidade na superfície do cobre sólido.

SOLUÇÃO

Do Apêndice 1,

$$\text{densidade do cobre} = 8{,}93 \text{ g/cm}^3$$

e

$$\text{massa atômica do cobre} = 63{,}55 \text{ uma.}$$

A massa atômica indica que existem

$$\frac{65{,}55 \text{ g Cu}}{\text{número de Avogadro de átomos de Cu}}$$

O volume da amostra é

$$V_{\text{amostra}} = \pi\left(\frac{1\,\mu\text{m}}{2}\right)^2 \times 1\,\mu\text{m}$$

$$= 0{,}785\,\mu\text{m}^3 \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{10^4\,\mu\text{m}}\right)^3$$

$$= 0{,}785 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.$$

Assim, o número de átomos da amostra é

$$N_{\text{amostra}} = \frac{8{,}93\,\text{g}}{\text{cm}^3} \times 0{,}785 \times 10^{-12}\,\text{cm}^3 \times \frac{6{,}02 \times 10^{23}\,\text{átomos}}{63{,}55\,\text{g}}$$
$$= 6{,}64 \times 10^{10}\,\text{átomos}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.2

Um mol de MgO sólido ocupa um cubo de 22,37 mm em um lado. Calcule a densidade do MgO (em g/cm³).

SOLUÇÃO

Do Apêndice 1,
massa de 1 mol de MgO = massa atômica do Mg (em g)

+ massa atômica do O (em g)

= 24,31 g + 16,00 g = 40,31 g.

$$\text{densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$
$$= \frac{40{,}31\,\text{g}}{(22{,}37\,\text{mm})^3 \times 10^{-3}\,\text{cm}^3/\text{mm}^3}$$
$$= 3{,}60\,\text{g/cm}^3$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.3

Calcule as dimensões de um cubo contendo 1 mol de magnésio sólido.

SOLUÇÃO

Do Apêndice 1,
densidade do Mg = 1,74 g/cm³.

massa atômica do Mg = 24,31 uma.

$$\text{volume de 1 mol} = \frac{24{,}31\,\text{g/mol}}{1{,}74\,\text{g/cm}^3}$$

= 13,97 cm³/mol.

aresta do cubo = $(13{,}97)^{1/3}$ cm

= 2,408 cm × 10 mm/cm

= 24,08 mm.

A partir deste ponto, alguns problemas elementares, chamados Problemas Práticos, serão fornecidos imediatamente após os Exemplos de Problemas solucionados. Esses exercícios resultam diretamente das soluções anteriores e servem para fornecer um passeio cuidadosamente guiado aos primeiros cálculos em cada nova área. Problemas mais independentes e desafiadores encontram-se na conclusão do capítulo. As respostas de quase todos os Problemas Práticos são dadas após os apêndices.

PROBLEMA PRÁTICO 2.1

Calcule o número de átomos contidos em um cilindro de 1 μm de diâmetro por 1 μm de profundidade de **(a)** magnésio e **(b)** chumbo. (Veja o Exemplo de Problema 2.1.)

PROBLEMA PRÁTICO 2.2

Usando a densidade do MgO calculada no Exemplo de Problema 2.2, calcule a massa de um tijolo de MgO refratário (resistente à temperatura) com as dimensões 50 mm × 100 mm × 200 mm.

PROBLEMA PRÁTICO 2.3

Calcule as dimensões de **(a)** um cubo que contém 1 mol de cobre e **(b)** de outro que contém 1 mol de chumbo. (Veja o Exemplo de Problema 2.3.)

2.2 A ligação iônica

Uma **ligação iônica** é o resultado da *transferência de elétrons* de um átomo para outro. A Figura 2.4 ilustra uma ligação iônica entre o sódio e o cloro. A transferência de um elétron *do* sódio é favorecida porque produz uma configuração eletrônica mais estável; ou seja, a espécie Na^+ resultante tem uma **camada orbital** externa completa, definida como um conjunto de elétrons em determinada órbita. De modo semelhante, o cloro aceita prontamente o elétron, produzindo uma espécie de Cl^- estável, também com uma camada orbital externa completa. As espécies carregadas (Na^+ e Cl^-) são chamadas de **íons**, dando origem ao nome *ligação iônica*. A espécie positiva (Na^+) é um **cátion**, e a espécie negativa (Cl^-) é um **ânion**.

Companion Website

Os cálculos envolvendo a ligação iônica estão incluídos em um manual de laboratório disponível em inglês no site do livro.

É importante observar que a ligação iônica é *não-direcional*. Um Na^+ carregado positivamente atrairá qualquer Cl^- vizinho igualmente em todas as direções. A Figura 2.5 mostra como os íons Na^+ e Cl^- são empilhados no cloreto de sódio sólido (sal de cozinha). Os detalhes sobre essa estrutura serão discutidos no Capítulo 3. Por hora, basta observar que essa estrutura é um excelente exemplo de mate-

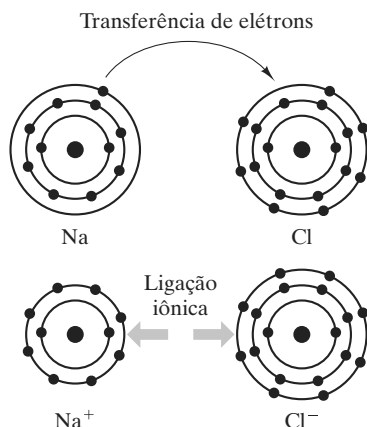



Figura 2.4 Ligação iônica entre átomos de sódio e cloro. A transferência de elétrons do Na para o Cl cria um cátion (Na^+) e um ânion (Cl^-). A ligação iônica é devida à atração coulombiana entre os íons de cargas opostas.

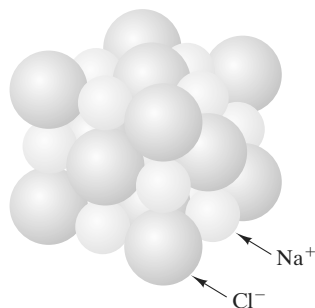



Figura 2.5 Empilhamento regular de íons Na^+ e Cl^- no NaCl sólido, que indica a natureza não-direcional da ligação iônica.

rial ligado ionicamente, e os íons Na^+ e Cl^- são empilhados sistematicamente para maximizar o número de íons com carga oposta adjacentes a qualquer íon dado. No NaCl, seis Na^+ cercam cada Cl^-, e seis Cl^- cercam cada Na^+.

A ligação iônica é o resultado da **atração coulombiana*** entre as espécies com cargas opostas. É conveniente ilustrar a natureza da força de ligação para a ligação iônica, porque a força de atração coulombiana segue uma relação simples, bem conhecida,

$$F_c = -\frac{K}{a^2}, \tag{2.1}$$

onde F_c é a força de atração coulombiana entre dois íons de cargas opostas, a é a distância de separação entre os centros dos íons, e K é

$$K = k_0(Z_1 q)(Z_2 q). \tag{2.2}$$

Na Equação 2.2, Z é a **valência** do íon carregado (por exemplo, +1 para Na^+ e –1 para Cl^-), q é a carga de um elétron isolado ($1{,}6 \times 10^{-19}$ C), e k_0 é uma constante de proporcionalidade (9×10^9 V · m/C).

Uma representação gráfica da Equação 2.1, mostrada na Figura 2.6, demonstra que a força de atração coulombiana aumenta dramaticamente à medida que a distância de separação entre centros de íons adjacentes (a) diminui. Essa relação, por sua vez, implica que o **comprimento de ligação** (a) ideal seria zero. De fato, os comprimentos de ligação definitivamente não são zero, pois a tentativa de juntar dois íons com cargas opostas para aumentar a atração coulombiana é combatida por uma **força repulsiva** oposta, F_R, que é devida à sobreposição dos campos elétricos com carga semelhante (negativa) de cada íon, além da tentativa de juntar os dois núcleos carregados positivamente. A força repulsiva em função de a segue uma relação exponencial

$$F_R = \lambda e^{-a/\rho}, \tag{2.3}$$

onde λ e ρ são constantes determinadas experimentalmente para um dado par de íons. A **força de ligação** é a força de atração (ou repulsão) líquida em função da distância de separação entre dois átomos ou íons. A Figura 2.7 mostra a *curva da força de ligação* para um par de íons em que a força de ligação *líquida*, $F(= F_c + F_R)$, é representada em função de a. O comprimento de ligação em equilíbrio, a_0, ocorre no ponto onde as forças de atração e repulsão são precisamente equilibradas ($F_c + F_R = 0$). Deve-se observar que a força coulombiana (Equação 2.1) domina para valores maiores de a, enquanto a força repulsiva (Equação 2.3) domina para pequenos valores de a. Até este ponto, nos concentramos na força coulombiana atrativa entre dois íons de carga oposta. Naturalmente, juntar dois íons de carga semelhante produziria uma *força repulsiva* coulombiana (separada do termo F_R). Em um sólido iônico como aquele mostrado na Figura 2.5, os íons com cargas semelhantes experimentam essa força de 'repulsão coulombiana'. A coesão líquida do sólido é devida ao fato de qualquer dado íon ser imediatamente cercado por íons de sinal oposto para os quais o termo coulombiano (equações 2.1 e 2.2) é positivo. Isso supera o termo menor, repulsivo, devido a íons mais distantes de mesmo sinal.

Também deve ser observado que uma força compressiva aplicada externamente é necessária para empurrar os íons para mais perto (ou seja, mais perto que a_0). De modo semelhante, uma força de tensão

* Charles Augustin de Coulomb (1736–1806), físico francês, foi o primeiro a demonstrar experimentalmente a natureza das equações 2.1 e 2.2 (para grandes esferas, e não íons). Além das importantes contribuições para a compreensão da eletricidade e do magnetismo, Coulomb foi um pioneiro importante no campo da mecânica aplicada (especialmente nas áreas da fricção e torção).

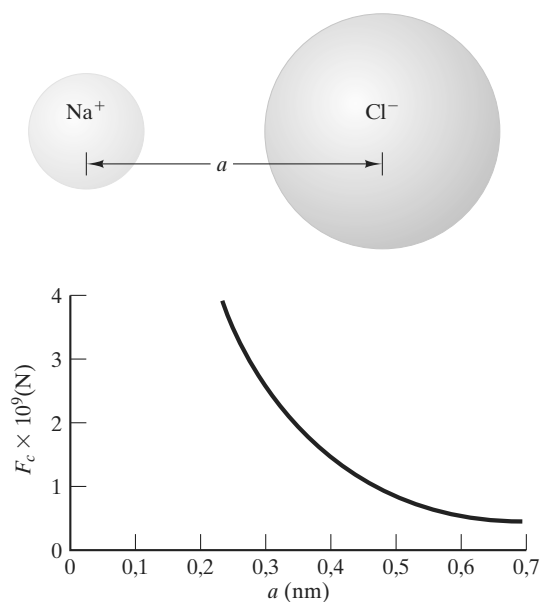



Figura 2.6 Representação gráfica da força coulombiana (Equação 2.1) para um par $Na^+ – Cl^-$.

aplicada externamente é necessária para afastar os íons. Esse requisito tem implicações para o comportamento mecânico dos sólidos, que é discutido com detalhes mais adiante (especialmente no Capítulo 6).

A **energia de ligação**, E, está relacionada à força de ligação por meio da expressão diferencial

$$F = \frac{dE}{da}. \tag{2.4}$$

Desse modo, a curva da força de ligação líquida mostrada na Figura 2.7 é a derivada da curva da energia de ligação. Essa relação aparece na Figura 2.8. A relação demonstra que o comprimento da ligação em equilíbrio, a_0, que corresponde a $F = 0$, também corresponde a um mínimo na curva de energia. Essa correspondência é uma conseqüência da Equação 2.5; ou seja, a inclinação na curva de energia em um mínimo é igual a zero:

$$F = 0 = \left(\frac{dE}{da}\right)_{a=a_0}. \tag{2.5}$$

Esse conceito importante na ciência dos materiais será visto novamente muitas vezes no decorrer deste livro. As posições estáveis de íons correspondem a um mínimo de energia. Para mover os íons de seu espaçamento de equilíbrio, é preciso fornecer energia a esse sistema (por exemplo, pela carga compressiva ou de tensão).

Tendo estabelecido que existe um comprimento de ligação em equilíbrio, a_0, segue-se que esse comprimento de ligação é a soma de dois raios iônicos; ou seja, para o NaCl,

$$a_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-}. \tag{2.6}$$

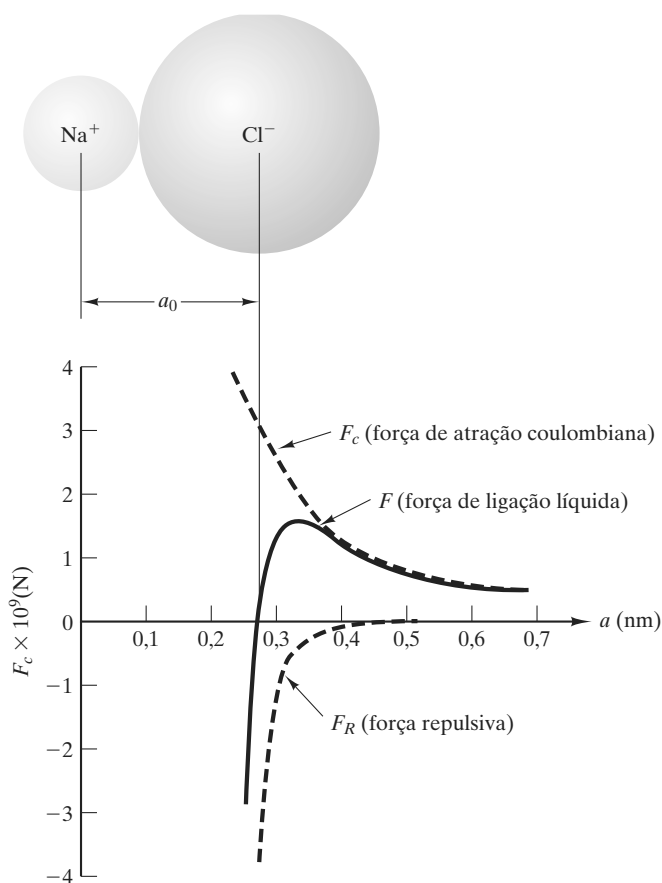



Figura 2.7 Curva de força de ligação líquida para um par $Na^+ – Cl^-$ mostrando um comprimento de ligação em equilíbrio de a_0 = 0,28 nm.

Essa equação implica que os dois íons sejam esferas rígidas tocando em um único ponto. Na Seção 2.1, observamos que, embora os orbitais eletrônicos sejam representados como partículas girando em um raio fixo, a carga eletrônica é encontrada em uma faixa de raios. Isso é verdadeiro para íons e também para átomos neutros. Um **raio iônico**, ou **atômico**, é então o raio correspondente à densidade média de elétrons no orbital eletrônico mais externo. A Figura 2.9 compara três modelos de um par de íons $Na^+ – Cl^-$: (a) mostra um modelo planetário simples dos dois íons, (b) mostra um modelo de **esfera rígida** do par, e (c) mostra o modelo de **esfera flexível**, em que a densidade de elétrons real nos orbitais externos do Na^+ e do Cl^- se estende além do que é mostrado para a esfera rígida. A natureza exata dos comprimentos de ligação reais, a_0, permite-nos usar o modelo de esfera rígida quase exclusivamente no restante do livro. O Apêndice 2 oferece uma lista detalhada dos raios iônicos calculados para uma grande quantidade de espécies iônicas.

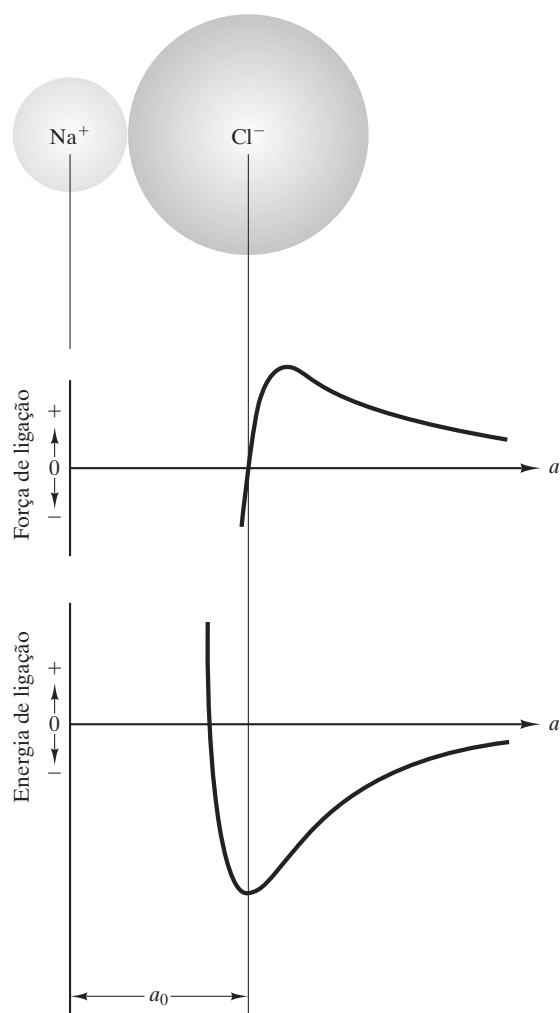



Figura 2.8 Comparação entre a curva da força de ligação e a curva da energia de ligação para um par $Na^+ – Cl^-$. Como $F = dE/da$, o comprimento da ligação em equilíbrio (a_0) ocorre onde $F = 0$ e E é um mínimo (veja a Equação 2.5).

A ionização tem um efeito significativo sobre os raios efetivos (esfera rígida) para as espécies atômicas envolvidas. Embora a Figura 2.4 não indique esse fato, a perda ou ganho de um elétron por um átomo neutro muda seu raio. A Figura 2.10 ilustra novamente a formação de uma ligação iônica entre Na^+ e Cl^-. (Compare-a com a Figura 2.4.) Nesse caso, os tamanhos atômico e iônico aparecem na escala correta. A perda de um elétron pelo átomo de sódio deixa 10 elétrons para serem atraídos para o núcleo, que ainda contém 11 prótons. Por outro lado, o ganho de 1 elétron pelo átomo de cloro gera 18 elétrons em torno de um núcleo com 17 prótons e, portanto, um raio efetivo maior.

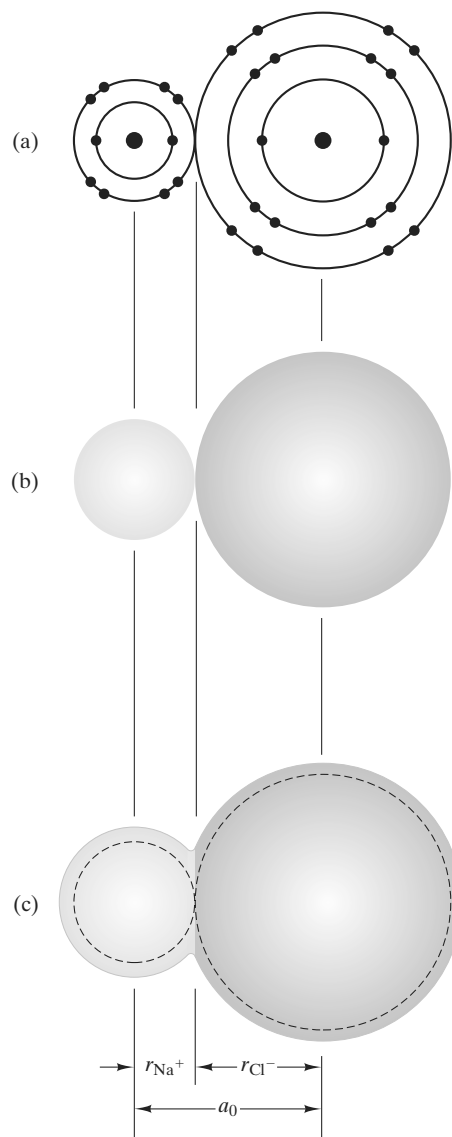



Figura 2.9 Comparação de (a) um modelo planetário de um par $Na^+ – Cl^-$ com (b) um modelo de esfera rígida e (c) um modelo de esfera flexível.

NÚMERO DE COORDENAÇÃO

Anteriormente, nesta seção, a natureza não-direcional da ligação iônica foi apresentada. A Figura 2.5 mostra uma estrutura para o NaCl em que seis Na^+ cercam cada Cl^-, e vice-versa. O **número de coordenação** (NC) é o número de íons (ou átomos) adjacentes que cercam um íon (ou átomo) de referência. Para cada íon mostrado na Figura 2.5, o NC é 6; ou seja, cada íon tem seis vizinhos mais próximos.

Para os compostos iônicos, o número de coordenação do menor íon pode ser calculado de um modo sistemático, considerando-se o maior número de íons maiores (de carga oposta) que podem estar em contato (ou em coordenação) com o menor. Esse número (NC) depende diretamente dos tamanhos relativos dos íons carregados com cargas opostas. Esse tamanho re-

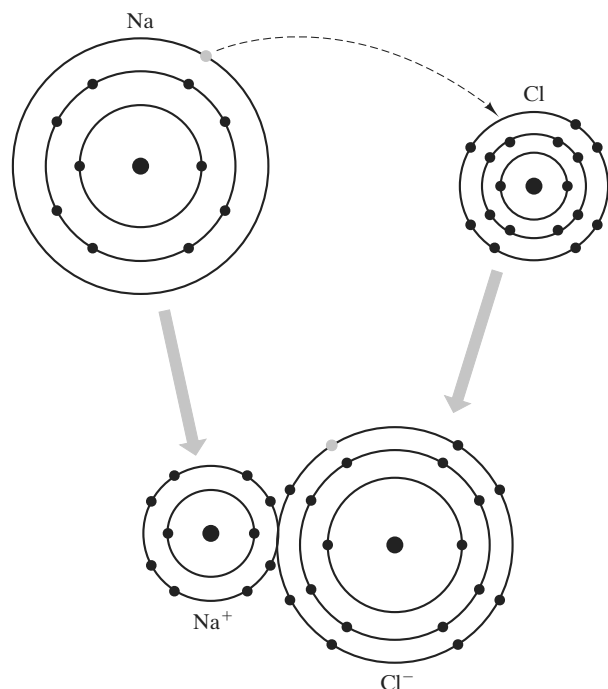



Figura 2.10 Formação de uma ligação iônica entre sódio e cloro, onde o efeito da ionização sobre o raio atômico é ilustrado. O cátion (Na^+) torna-se menor que o átomo neutro (Na), enquanto o ânion (Cl^-) torna-se maior que o átomo neutro (Cl).

Figura 2.12 A razão dos raios mínima, *r/R*, que pode produzir a coordenação tripla é 0,155.

lativo é caracterizado pela **razão dos raios** (*r/R*), onde *r* é o raio do íon menor e *R* é o raio do maior.

Para ilustrar a dependência do NC sobre a razão dos raios, considere o caso onde *r/R* = 0,20. A Figura 2.11 mostra que o número maior de íons maiores que podem coordenar o íon menor é 3. Qualquer tentativa de colocar quatro íons maiores em contato com o menor exige que os maiores se sobreponham, o que é uma condição de grande instabilidade, devido às altas forças repulsivas. O valor mínimo de *r/R* que pode produzir uma coordenação tripla (*r/R* = 0,155) aparece na Figura 2.12; ou seja, os íons maiores estão apenas tocando no íon menor e também apenas tocando uns nos outros. Da mesma forma que a coordenação quádrupla era instável na Figura 2.11, um valor de *r/R* *menor* que 0,155 não pode permitir a coordenação tripla. À medida que *r/R* aumenta acima de 0,155, a coordenação tripla é estável (por exemplo, a Figura 2.11 para *r/R* = 0,20) até que a coordenação quádrupla se torne possível em *r/R* = 0,225. A Tabela 2.1 resume a relação entre o número de coordenação e a razão dos raios. Quando *r/R* aumenta para 1,0, um número de coordenação tão alto quanto 12 é possível. Como veremos no Exemplo de Problema 2.8, os cálculos baseados na Tabela 2.1 servem como guias e não como previsões absolutas.

Uma pergunta óbvia é "Por que a Tabela 2.1 não inclui razões de raios maiores que 1?" Certamente, mais de 12 íons pequenos poderiam tocar simultaneamente um único íon maior. No entanto, existem restrições práticas na conexão dos grupos de coordenação da Tabela 2.1 em uma estrutura periódica, tridimensional, e o número de coordenação para os íons maiores tende a ser menor que 12. Um bom exemplo é também mostrado na Figura 2.5, em que o número de coordenação do Na^+ é 6, conforme previsto pelo valor de *r/R* (= 0,098 nm/0,181 nm = 0,54), e o empilhamento regular dos seis átomos de sódio coordenados, por sua vez, dá a Cl^- um número de coordenação

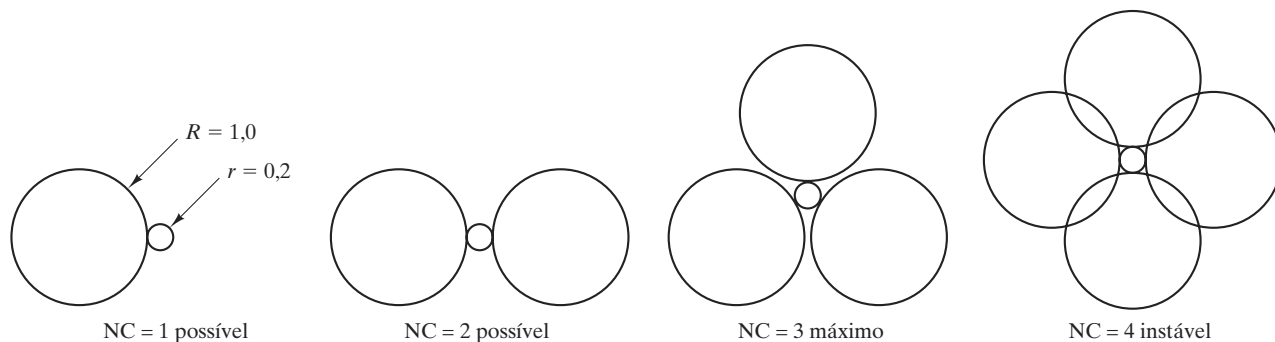
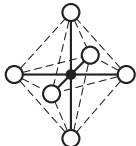
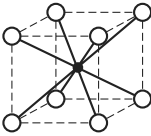
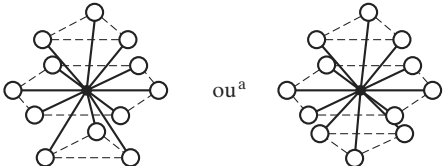



Figura 2.11 O maior número de íons de raio *R* que podem coordenar um átomo de raio *r* é 3 quando a razão de raio *r/R* = 0,2. (Nota: A instabilidade para NC = 4 pode ser reduzida, mas não eliminada, permitindo um empilhamento tridimensional, em vez de coplanar, dos íons maiores.)

Tabela 2.1 Números de coordenação para ligação iônica

Número de coordenação	Razão dos raios, r/R	Geometria de coordenação
2	$0 < \frac{r}{R} < 0{,}155$	
3	$0{,}155 \leq \frac{r}{R} < 0{,}225$	
4	$0{,}225 \leq \frac{r}{R} < 0{,}414$	
6	$0{,}414 \leq \frac{r}{R} < 0{,}732$	
8	$0{,}732 \leq \frac{r}{R} < 1$	
12	1	ou[a]

de 6. Esses detalhes estruturais serão discutidos com mais detalhes no Capítulo 3. Também se pode perguntar por que os números de coordenação 5, 7, 9, 10 e 11 estão ausentes. Esses números não podem ser integrados nas estruturas cristalinas repetitivas descritas no Capítulo 3.

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.4

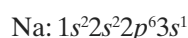
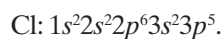
(a) Compare as configurações eletrônicas para os átomos e íons mostrados na Figura 2.4.
(b) Quais átomos de gás nobre possuem configurações eletrônicas equivalentes àquelas para os íons mostrados na Figura 2.4?

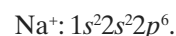
SOLUÇÃO

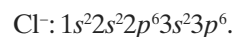
(a) Pelo Apêndice 1,

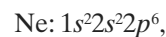
$$\text{Na: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

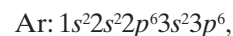
e

$$\text{Cl: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5.$$

Como o Na perde seu elétron do orbital mais externo ($3s$) ao se tornar Na^+,

$$\text{Na}^+\text{: } 1s^2 2s^2 2p^6.$$

Como o Cl ganha um elétron no orbital mais externo ao se tornar Cl^-, sua camada $3p$ fica preenchida:

$$\text{Cl}^-\text{: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6.$$

(b) Segundo o Apêndice 1,

$$\text{Ne: } 1s^2 2s^2 2p^6,$$

que é equivalente a Na^+ (naturalmente, os núcleos de Ne e Na^+ são diferentes), e

$$\text{Ar: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6,$$

que é equivalente a Cl^- (novamente, os núcleos diferem).

[a] A geometria à esquerda é para a estrutura hc (hexagonal compacta), e a geometria à direita é para a estrutura cfc (cúbica de face centrada). Essas estruturas cristalinas serão discutidas no Capítulo 3.

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.5

(a) Usando os dados dos raios iônicos do Apêndice 2, calcule a força de atração coulombiana entre Na^+ e Cl^- no NaCl.
(b) Qual é a força repulsiva nesse caso?

SOLUÇÃO

(a) Do Apêndice 2,

$$r_{Na^+} = 0{,}098 \text{ nm}$$

e

$$r_{Cl^-} = 0{,}181 \text{ nm.}$$

Então,

$$a_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-} = 0{,}098 \text{ nm} + 0{,}181 \text{ nm} = 0{,}278 \text{ nm.}$$

Pelas equações 2.1 e 2.2,

$$F_c = -\frac{k_0(Z_1q)(Z_2q)}{a_0^2},$$

onde o comprimento da ligação em equilíbrio é usado. Substituindo os dados numéricos na equação de força coulombiana, obtemos

$$F_c = -\frac{(9\times10^9 \text{ V}\cdot\text{m/C})(+1)(1{,}6\times10^{-19}\text{ C})(-1)(1{,}6\times10^{-19}\text{ C})}{(0{,}278\times10^{-9}\text{ m})^2}.$$

Observando que 1 V · C = 1 J, obtemos

$$F_c = 2{,}98 \times 10^{-9} \text{ N.}$$

Nota: Esse resultado pode ser comparado com os dados mostrados nas figuras 2.6 e 2.7.

(b) Como $F_c + F_R = 0$,

$$F_R = -F_c = -2{,}98 \times 10^{-9} \text{ N.}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.6

Repita o Exemplo de Problema 2.5 para o Na_2O, um componente óxido em muitas cerâmicas e vidros.

SOLUÇÃO

(a) Pelo Apêndice 2,

$$r_{Na^+} = 0{,}098 \text{ nm}$$

e

$$r_{O^{2-}} = 0{,}132 \text{ nm.}$$

Então,

$$a_0 = r_{Na^+} + r_{O^{2-}} = 0{,}098 \text{ nm} + 0{,}132 \text{ nm} = 0{,}231 \text{ nm.}$$

Novamente,

$$F_c = -\frac{k_0(Z_1q)(Z_2q)}{a_0^2} = -\frac{(9\times10^9 \text{ V}\cdot\text{m/C})(+1)(1{,}6\times10^{-19}\text{ C})(-2)(1{,}6\times10^{-19}\text{ C})}{(0{,}231\times10^{-9}\text{ m})^2} = 8{,}64\times10^{-9}\text{ N.}$$

(b) $F_R = -F_c = -8{,}64 \times 10^{-9}$ N.

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.7

Calcule a razão dos raios mínima para um número de coordenação de 8.

SOLUÇÃO

Pela Tabela 2.1, é aparente que os íons estão se tocando ao longo de uma diagonal do corpo. Se o tamanho da aresta do cubo for denominado l, então

$$2R + 2r = \sqrt{3}l.$$

Para a razão dos raios de coordenação mínima, os íons grandes também estão tocando um no outro (ao longo da aresta do cubo), dando

$$2R = l.$$

A combinação das duas equações nos dá

$$2R + 2r = \sqrt{3}(2R).$$

Então,

$$2r = 2R(\sqrt{3} - 1)$$

e

$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 1{,}732 - 1 = 0{,}732.$$

Nota: Não existe um atalho para visualizar estruturas tridimensionais desse tipo. Pode ser útil esboçar fatias do cubo da Tabela 2.1 com os íons desenhados em escala real. Muito mais exercícios desse tipo serão dados no Capítulo 3.

Alguns dos softwares de estrutura cristalina que estão disponíveis em inglês no site do livro poderão ajudar na visualização dessas estruturas.

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.8

Estime o número de coordenação para o cátion em cada um desses óxidos de cerâmica: Al_2O_3, B_2O_3, CaO, MgO, SiO_2 e TiO_2.

SOLUÇÃO

Segundo o Apêndice 2, $r_{Al^{3+}}$ = 0,057 nm, $r_{B^{3+}}$ = 0,02 nm, $r_{Ca^{2+}}$ = 0,106 nm, $r_{Mg^{2+}}$ = 0,078 nm, $r_{Si^{4+}}$ = 0,039 nm, $r_{Ti^{4+}}$ = 0,064 nm e $r_{O^{2-}}$ = 0,132 nm.

Para Al_2O_3,

$$\frac{r}{R} = \frac{0{,}057\text{nm}}{0{,}132\text{nm}} = 0{,}43,$$

para o qual a Tabela 2.1 indica

$$\text{NC} = 6.$$

Para B_2O_3,

$$\frac{r}{R} = \frac{0{,}02\text{nm}}{0{,}132\text{nm}} = 0{,}15, \text{ dando NC} = 2^*.$$

Para CaO,

$$\frac{r}{R} = \frac{0{,}106\text{nm}}{0{,}132\text{nm}} = 0{,}80, \text{ dando NC} = 8.$$

Para MgO,

$$\frac{r}{R} = \frac{0{,}078\text{nm}}{0{,}132\text{nm}} = 0{,}59, \text{ dando NC} = 6.$$

Para SiO_2,

$$\frac{r}{R} = \frac{0{,}039\text{nm}}{0{,}132\text{nm}} = 0{,}30, \text{ dando NC} = 4.$$

Para TiO_2,

$$\frac{r}{R} = \frac{0{,}064\text{nm}}{0{,}132\text{nm}} = 0{,}48, \text{ dando NC} = 6.$$

PROBLEMA PRÁTICO 2.4

(a) Crie um esboço semelhante ao que mostramos na Figura 2.4, ilustrando os átomos de Mg e O e os íons em MgO. **(b)** Compare as configurações eletrônicas para os átomos e íons ilustrados na parte (a). **(c)** Mostre quais átomos de gás nobre possuem configurações eletrônicas equivalentes às ilustradas na parte (a). (Veja o Exemplo de Problema 2.4.)

PROBLEMA PRÁTICO 2.5

(a) Usando os dados de raios iônicos do Apêndice 2, calcule a força de atração coulombiana entre o par de íons $Mg^{2+} - O^{2-}$. **(b)** Qual é a força repulsiva nesse caso? (Veja os Exemplos de Problemas 2.5 e 2.6.)

PROBLEMA PRÁTICO 2.6

Calcule a razão dos raios mínima para um número de coordenação de **(a)** 4 e **(b)** 6. (Veja o Exemplo de Problema 2.7.)

PROBLEMA PRÁTICO 2.7

No próximo capítulo, veremos que MgO, CaO, FeO e NiO compartilham a estrutura cristalina do NaCl. Como resultado, em cada caso os íons de metal terão o mesmo número de coordenação (6). O caso do MgO e do CaO é tratado no Exemplo de Problema 2.8. Use o cálculo da razão dos raios para ver se ele estima NC = 6 para FeO e NiO.

2.3 A ligação covalente

Enquanto a ligação iônica é não-direcional, a **ligação covalente** é altamente direcional. O nome *covalente* vem do compartilhamento cooperativo dos elétrons de valência entre dois átomos adjacentes. Os **elétrons de valência** são aqueles dos orbitais mais externos que fazem parte da ligação.** A Figura 2.13 ilustra a ligação covalente em uma molécula do gás cloro (CL_2) com (a) um modelo planetário comparado com (b) a **densidade de elétrons** real, que é nitidamente concentrada ao longo de uma linha reta entre os dois núcleos de Cl. As notações abreviadas comuns de elétrons como pontos e uma linha de ligação são mostradas nas partes (c) e (d), respectivamente.

A Figura 2.14a mostra uma representação de linha de ligação de outra molécula covalente, o etileno (C_2H_4). A linha dupla entre os dois carbonos significa uma **ligação dupla**, ou compartilhamento covalente de dois pares de elétrons de valência. Convertendo a ligação dupla para duas ligações simples, as moléculas adjacentes de etileno podem ser ligadas covalentemente, levando a uma longa cadeia de moléculas de *polietileno* (Figura 2.14b). Essas **moléculas poliméricas** (cada

* O NC real para o B_2O_3 é 3, e para o CaO é 6. As discrepâncias são devidas a uma combinação de incerteza na estimativa dos raios iônicos e direcionalidade da ligação devido à característica parcialmente covalente.

** Lembre-se de que, na ligação iônica, a valência do Na^+ era +1 porque um elétron foi transferido para um ânion.

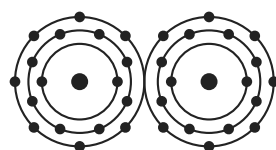
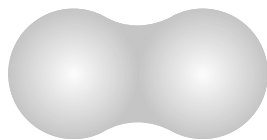
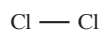



Figura 2.13 A ligação covalente em uma molécula de gás cloro, Cl_2, é ilustrada com (a) um modelo planetário comparado com (b) a densidade de elétrons real, (c) um esquema de ponto por elétron, e (d) um esquema de linha de ligação.

Molécula de etileno

(a)

Mero de etileno

Molécula de polietileno

(b)

Figura 2.14 (a) Uma molécula de etileno (C_2H_4) é comparada com (b) uma molécula de polietileno (C_2H_4) que resulta da conversão da ligação dupla C=C em duas ligações simples C–C.

unidade de C_2H_4 é um *mero*) são a base estrutural dos polímeros. No Capítulo 13, esses materiais serão discutidos com detalhes. Por enquanto, basta observar que as moléculas de cadeia longa desse tipo possuem flexibilidade suficiente para preencher um espaço tridimensional por uma estrutura complexa em forma de mola. A Figura 2.15 é um esquema bidimensional dessa estrutura 'tipo espaguete'. As linhas retas entre C e C e entre C e H representam ligações fortes, covalentes. Somente ligações secundárias fracas ocorrem entre seções adjacentes das cadeias moleculares longas. Tal ligação secundária é o 'elo fraco' que leva a baixas resistências e baixos pontos de fusão para os polímeros tradicionais. Ao contrário, o diamante, com dureza

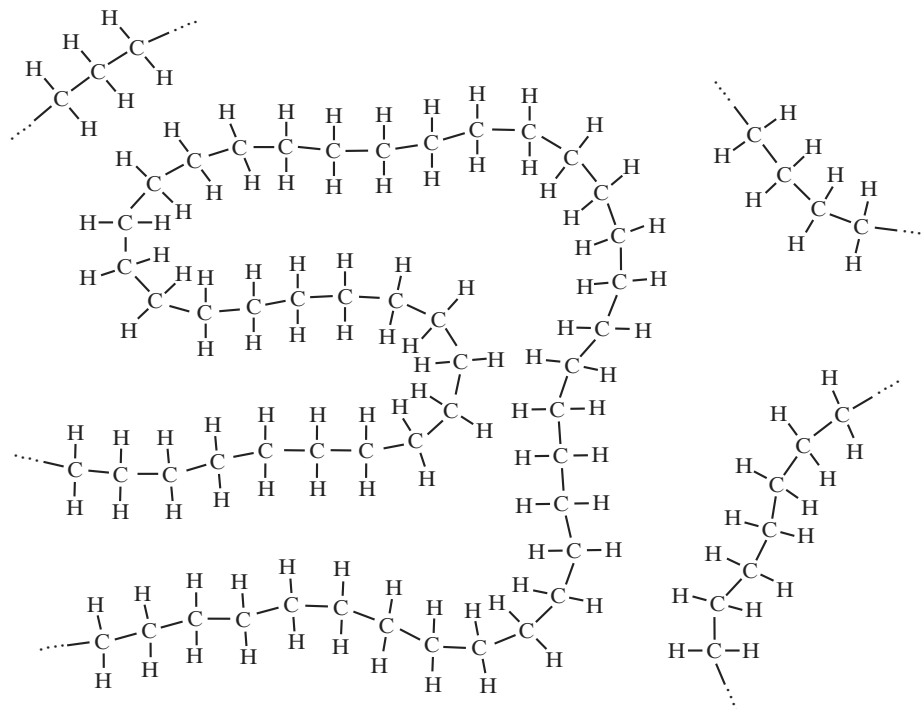



Figura 2.15 Representação esquemática bidimensional da estrutura 'tipo espaguete' do polietileno sólido.

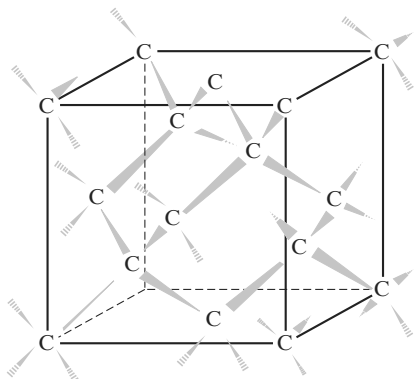



Figura 2.16 Estrutura tridimensional da ligação no carbono sólido covalente (diamante). Cada átomo de carbono (C) tem quatro ligações covalentes com quatro outros átomos de carbono. (Essa geometria pode ser comparada com a estrutura cúbica do diamante, mostrada na Figura 3.23.) Nessa ilustração, o esquema de linha de ligação da ligação covalente é dado em uma visão perspectiva para enfatizar o arranjo espacial dos átomos de carbono ligados.

excepcionalmente alta e um ponto de fusão maior que 3.500 ºC, tem uma ligação covalente entre cada par adjacente de átomos de C (Figura 2.16).

É importante observar que a ligação covalente pode produzir números de coordenação substancialmente menores que o previsto pelas considerações de razão dos raios da ligação iônica. Para o diamante, a razão dos raios para os átomos de carbono de igual tamanho é r/R = 1,0, mas a Figura 2.16 mostra que o número de coordenação é 4, em vez de 12, conforme previsto na Tabela 2.1. Nesse caso, o número de coordenação para o carbono é determinado por sua ligação típica de hibridização sp^3, em que os quatro elétrons da camada externa do átomo de carbono são compartilhados com átomos adjacentes em direções igualmente espaçadas (veja a Seção 2.1).

Em alguns casos, as considerações de empacotamento efetivos mostradas na Tabela 2.1 estão de acordo com a geometria da ligação covalente. Por exemplo, a unidade estrutural básica nos minerais de silicatos e em muitas cerâmicas e vidros comerciais é o tetraedro SiO_4^{4-} mostrado na Figura 2.17. O silício aparece logo abaixo do carbono no grupo IV A da tabela periódica e exibe comportamento químico semelhante. O silício forma muitos compostos com coordenação quádrupla. A unidade de SiO_4^{4-} mantém sua configuração de ligação, mas simultaneamente possui forte característica iônica, incluindo a concordância com a Tabela 2.1. A razão dos raios ($r_{Si^{4+}}/r_{O^{2-}}$ = 0,039 nm/0,132 nm = 0,295) está no intervalo correto (0,225 < r/R < 0,414) para produzir eficiência máxima da coordenação iônica com NC = 4. De fato, a ligação Si–O é, aproximadamente, metade iônica (transferência de elétrons) e metade covalente (compartilhamento de elétrons) por natureza.

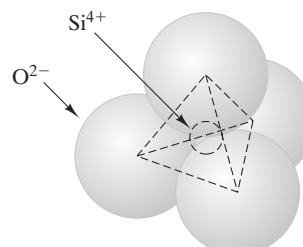



Figura 2.17 O tetraedro SiO_4^{4-} representado como um agrupamento de íons. Na verdade, a ligação Si – O exibe característica iônica e covalente.

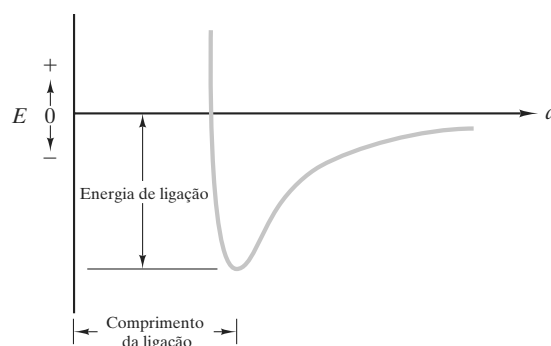



Figura 2.18 A forma geral da curva da energia de ligação e a terminologia associada aplicada às ligações covalente e também iônica. (O mesmo é verdadeiro para a ligação metálica e secundária.)

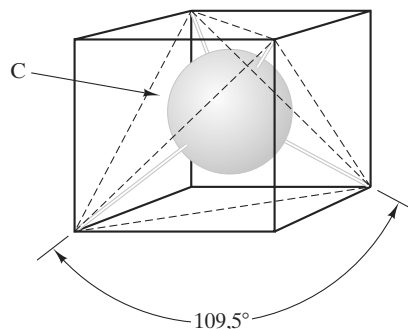



Figura 2.19 Configuração de tetraedro das ligações covalentes com carbono. O ângulo de ligação é 109,5°.

As curvas da força de ligação e da energia de ligação para a ligação covalente se parecem com as que mostramos na Figura 2.8 para a ligação iônica. A natureza diferente dos dois tipos de ligação implica, naturalmente, que as equações de força iônica (2.1 e 2.2) não se apliquem. Apesar disso, a terminologia geral da energia de ligação e do comprimento da ligação se aplicam nos dois casos (Figura 2.18). A Tabela 2.2 resume os valores da energia de ligação e do comprimento da ligação para as principais ligações covalentes.

Tabela 2.2 Energias e comprimentos de ligação para ligações covalentes representativas

Ligação	Energia de ligação[a]		Comprimento da ligação, nm
	kcal/mol	kJ/mol	
C—C	88[b]	370	0,154
C—C	162	680	0,130
C—C	213	890	0,120
C—H	104	435	0,110
C—N	73	305	0,150
C—O	86	360	0,140
C—O	128	535	0,120
C—F	108	450	0,140
C—Cl	81	340	0,180
O—H	119	500	0,100
O—O	52	220	0,150
O—Si	90	375	0,160
N—H	103	430	0,100
N—O	60	250	0,120
F—F	38	160	0,140
H—H	104	435	0,074

Fonte: L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4. ed., Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1980.

[a] Aproximado. Os valores variam com o tipo de ligações vizinhas. Por exemplo, o metano (CH_4) tem o valor mostrado para sua ligação C–H; porém, a energia da ligação C–H é cerca de 5% menor no CH_3Cl e 15% menor no $CHCl_3$.

[b] Todos os valores são negativos para formar ligações (energia é liberada) e positivos para quebrar ligações (energia é exigida).

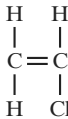
Outra característica importante dos sólidos covalentes é o **ângulo de ligação**, determinado pela natureza direcional do compartilhamento do elétron de valência. A Figura 2.19 ilustra o ângulo de ligação para um átomo de carbono típico, que costuma formar quatro ligações igualmente espaçadas. Essa configuração de tetraedro (veja a Figura 2.17) resulta em um ângulo de ligação de 109,5°. O ângulo de ligação pode variar ligeiramente, dependendo das espécies às quais a ligação é vinculada, ligações duplas e assim por diante. Em geral, os ângulos de ligação envolvendo carbono são mais próximos dos 109,5° ideais.

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.9

Esboce o processo de polimerização para o policloreto de vinila (PVC). A molécula do cloreto de vinila é C_2H_3Cl.

SOLUÇÃO

Semelhante ao esquema mostrado na Figura 2.14, a molécula de cloreto de vinila se parece como:

```
H   H
|   |
C = C
|   |
H   Cl
```

A polimerização ocorreria quando várias moléculas de cloreto de vinila se conectassem, transformando suas ligações duplas em ligações simples:

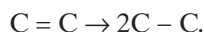
```
      H   H   H   H   H   H   H   H   H   H
      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
··· — C — C — C — C — C — C — C — C — C — C — ···
      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
      H   Cl  H   Cl  H   Cl  H   Cl  H   Cl
             ——→| mero |←——
```

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.10

Calcule a energia de reação para a polimerização do policloreto de vinila do Exemplo de Problema 2.9.

SOLUÇÃO

Em geral, cada ligação C–C é quebrada para formar duas ligações C–C:

$$C = C \rightarrow 2C - C.$$

Usando os dados da Tabela 2.2, a energia associada a essa reação é

$$680 \text{ kJ/mol} \rightarrow 2(370 \text{ kJ/mol}) = 740 \text{ kJ/mol}.$$

A energia de reação é, portanto,

$$(740 - 680) \text{ kJ/mol} = 60 \text{ kJ/mol}.$$

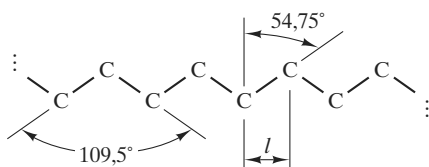
Nota: Conforme indicado na nota de rodapé da Tabela 2.2, a energia de reação é liberada durante a polimerização, tornando essa uma reação espontânea em que o produto, policloreto de vinila, é estável em relação às moléculas individuais de cloreto de vinila. Como átomos de carbono no esqueleto da molécula polimérica estão envolvidos, em vez de membros laterais, essa energia de reação também se aplica para o polietileno (Figura 2.14) e outros polímeros tipo 'vinila'.

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.11

Calcule o tamanho de uma molécula de polietileno, $(C_2H_4)_n$, onde $n = 500$.

SOLUÇÃO

Examinando apenas os átomos de carbono no esqueleto da cadeia polimérica, devemos reconhecer o ângulo de ligação característico de 109,5º:

54,75°
C C C C C C C C
109,5°
l

Esse ângulo produz um comprimento de ligação efetivo, l, de

$$l = (\text{tamanho da ligação C–C}) \times \text{sen } 54{,}75º.$$

Usando a Tabela 2.2, obtemos:

$$l = (0{,}154 \text{ nm})(\text{sen } 54{,}75º)$$
$$= 0{,}126 \text{ nm}.$$

Com dois comprimentos de ligação por mero e 500 meros, o tamanho total da molécula, L, é

$$L = 500 \times 2 \times 0{,}126 \text{ nm}$$
$$= 126 \text{ nm}$$
$$= 0{,}126\ \mu\text{m}.$$

Nota: No Capítulo 13, calcularemos o grau de espiralamento dessas moléculas lineares longas.

PROBLEMA PRÁTICO 2.8

Na Figura 2.14, vimos a ilustração da polimerização do polietileno $(C_2H_4)_n$. O Exemplo de Problema 2.9 ilustra a polimerização para o policloreto de vinila $(C_2H_3Cl)_n$. Crie um esboço semelhante para ilustrar a polimerização do polipropileno $(C_2H_3R)_n$, onde R é um grupo CH_3.

PROBLEMA PRÁTICO 2.9

Use um esboço para ilustrar a polimerização do poliestireno $(C_2H_3R)_n$, onde R é um grupo benzênico, C_6H_5.

PROBLEMA PRÁTICO 2.10

Calcule a energia de reação para a polimerização do **(a)** propileno (veja o Problema Prático 2.8) e **(b)** estireno (veja o Problema Prático 2.9).

PROBLEMA PRÁTICO 2.11

O tamanho de uma molécula média de polietileno em um invólucro plástico comercial claro é 0,2 μm. Qual é o grau de polimerização médio (n) para esse material? (veja o Exemplo de Problema 2.11.)

2.4 A ligação metálica

A ligação iônica envolve a transferência de elétrons e é não-direcional. A ligação covalente envolve o compartilhamento de elétrons e é direcional. O terceiro tipo de ligação primária, a **ligação metálica**, envolve o compartilhamento de elétrons e é não-direcional. Nesse caso, os elétrons de valência são considerados **elétrons deslocalizados**; ou seja, eles têm uma probabilidade igual de estar associados a qualquer um de um grande número de átomos adjacentes. Em metais típicos, essa delocalização está associada ao material todo, levando a uma nuvem de elétrons, ou gás de elétrons (Figura 2.20). Esse 'gás' móvel é a base para a alta condutividade elétrica nos metais. (O papel da estrutura eletrônica na condução de elétrons nos metais será discutido na Seção 15.2.)

Novamente, o conceito de um **poço de energia**, ou **vale**, mostrado na Figura 2.18, se aplica. Assim como na ligação iônica, os ângulos de ligação e os números de coordenação são determinados principalmente por considerações de empacotamento efetivo, de modo que os números de coordenação tendem a ser altos (8 e 12). Com relação à curva da energia de ligação, uma lista detalhada dos raios atômicos para os elementos é mostrada no Apêndice 2 e inclui os metais elementares importantes. Esse Apêndice também inclui uma lista de raios iônicos. Algumas dessas espécies iônicas são encontradas nas cerâmicas e vidros importantes.

Tabela 2.3 Calores de sublimação (a 25 °C) de alguns metais e seus óxidos

Metal	Calor de sublimação kcal/mol	Calor de sublimação kJ/mol	Óxido metálico	Calor de sublimação kcal/mol	Calor de sublimação kJ/mol
Al	78	326			
Cu	81	338			
Fe	100	416	FeO	122	509
Mg	35	148	MgO	145	605
Ti	113	473	α-TiO	143	597
			TiO_2 (rutilo)	153	639

Fonte: Dados de JANAF Thermochemical Tables, 2. ed., National Standard Reference Data Series, Natl. Bur. Std. (U.S.), 37 (1971), e Suplemento em J. Phys. Chem. Ref. Data 4 (1), 1–175 (1975).

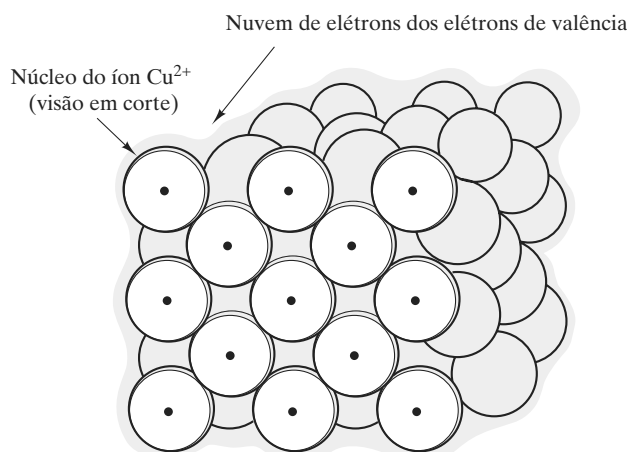



Figura 2.20 Ligação metálica consistindo em uma nuvem de elétrons, ou gás. Uma fatia imaginária é mostrada através da face frontal da estrutura cristalina do cobre, revelando núcleos do íon Cu^{2+} ligados pelos elétrons de valência delocalizados.

A inspeção do Apêndice 2 mostra que o raio do núcleo do íon do metal envolvido na ligação metálica (Figura 2.20) difere substancialmente do raio do íon de um metal do qual os elétrons de valência foram transferidos.

Os dados que representam as energias associadas aos sólidos, e não aos pares de átomos (ou íons) isolados, são mais úteis que uma lista de energia de ligação para metais e cerâmicas, semelhante àquela incluída para as ligações covalentes mostradas na Tabela 2.2. Por exemplo, a Tabela 2.3 lista os calores de sublimação de alguns metais comuns e seus óxidos (alguns dos compostos cerâmicos comuns). O calor de sublimação representa a quantidade de energia térmica necessária para transformar 1 mol de sólido diretamente em vapor em uma temperatura fixa. Essa é uma boa indicação da intensidade relativa da ligação no sólido. No entanto, deve-se ter cuidado na criação de comparações diretas com as energias de ligação mostradas na Tabela 2.2, que correspondem a pares de átomos específicos. Apesar disso, as magnitudes das energias mostradas nas tabelas 2.2 e 2.3 são comparáveis no intervalo.

Neste capítulo, vimos que a natureza das ligações químicas entre os átomos do mesmo elemento e os átomos de diferentes elementos depende da transferência ou do compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes. O químico americano Linus Pauling definiu sistematicamente a **eletronegatividade** como a capacidade de um átomo atrair elétrons para ele. A Figura 2.21 resume os valores da eletronegatividade de Pauling para os elementos na tabela periódica. Podemos nos lembrar, do Capítulo 1, que a maioria dos elementos na tabela periódica são de natureza metálica (Figura 1.3). Em geral, os valores das eletronegatividades aumentam da esquerda para a direita na tabela periódica, com o césio e o frâncio (no grupo I A) tendo o valor mais baixo (0,7) e o flúor (no grupo VII A) tendo o valor mais alto (4,0). Claramente, os elementos metálicos tendem a ter valores mais baixos de eletronegatividade, e os elementos não-metálicos têm os valores mais altos. Embora Pauling baseasse especificamente suas eletronegatividades nos dados termoquímicos para as moléculas, veremos na Seção 4.1 que os dados da Figura 2.21 são úteis para prever a natureza das ligas metálicas.

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.12

Vários metais, como o Fe α, têm uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, em que os átomos têm um número de coordenação 8. Discuta essa estrutura à luz da previsão da Tabela 2.1 de que a ligação não-direcional de esferas de mesmo tamanho deverá ter um número de coordenação igual a 12.

SOLUÇÃO

A presença de alguma característica covalente nesses materiais predominantemente metálicos pode reduzir o número de coordenação para abaixo do valor previsto. (veja o Exemplo de Problema 2.8.)

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1 H 2,1																	2 He –
3 Li 1,0	4 Be 1,5											5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne –
11 Na 0,9	12 Mg 1,2											13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 2,5	17 Cl 3,0	18 Ar –
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,3	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,6	25 Mn 1,5	26 Fe 1,8	27 Co 1,8	28 Ni 1,8	29 Cu 1,9	30 Zn 1,6	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr –
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,2	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 1,9	52 Te 2,1	53 I 2,5	54 Xe –
55 Cs 0,7	56 Ba 0,9	57-71 La-Lu 1,1-1,2	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 1,7	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,2	79 Au 2,4	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,8	83 Bi 1,9	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn –
87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89-102 Ac-No 1,1-1,7															

Figura 2.21 As eletronegatividades dos elementos. (De Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; An Introduction to Modern Structural Chemistry,* 3. ed. Nova York: Cornell University Press, 1960.)

PROBLEMA PRÁTICO 2.12

Discuta o número de coordenação baixo (NC = 4) para a estrutura cúbica do diamante, encontrada para alguns sólidos elementares, como o silício. (Veja o Exemplo de Problema 2.12.)

2.5 A ligação secundária, ou van der Waals

A principal fonte da coesão em um dado material da engenharia é uma ou mais das três ligações primárias que abordamos. Como vimos na Tabela 2.2, as energias das ligações primárias típicas variam de 200 a 700 kJ/mol (≈ 50 a 170 kcal/mol). É possível obter alguma ligação atômica (com energias de ligação substancialmente menores) sem transferência ou compartilhamento de elétrons. Essa ligação é conhecida como *ligação secundária*, ou **ligação de van der Waals**.* O mecanismo da ligação secundária é semelhante à ligação iônica (ou seja, a atração de cargas opostas). A principal diferença é que nenhum elétron é transferido.** A atração depende de distribuições assimétricas de cargas positivas e negativas dentro de cada átomo ou unidade molecular que está sendo ligada. Essa assimetria de carga é denominada **dipolo**. A ligação secundária pode ser de dois tipos, dependendo de os dipolos serem (1) temporários ou (2) permanentes.

A Figura 2.22 ilustra como dois átomos neutros podem desenvolver uma força de ligação fraca entre eles através de uma ligeira distorção de suas distribuições de carga. O exemplo é argônio (Ar), um gás nobre que não tende a formar ligações primárias, pois tem uma camada orbital externa preenchida e estável. Um átomo de argônio isolado tem

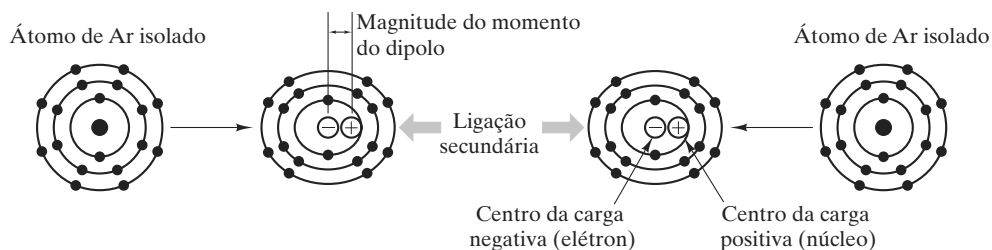



Figura 2.22 Desenvolvimento de dipolos induzidos em átomos de argônio adjacentes levando a uma ligação secundária fraca. O grau de distorção de carga mostrado aqui está bastante exagerado.

* Johannes Diderik van der Waals (1837–1923), físico holandês, melhorou as equações de estado para os gases, levando em consideração o efeito das forças de ligação secundárias. Sua brilhante pesquisa foi publicada inicialmente como uma dissertação de tese que surgiu de seus estudos de física em tempo parcial. A aclamação imediata para o trabalho levou à sua transição de um emprego como diretor de uma escola secundária para uma cátedra na Universidade de Amsterdã.

** As ligações primárias às vezes são chamadas de *ligações químicas*, com as ligações secundárias sendo *ligações físicas.*

uma distribuição perfeitamente esférica da carga elétrica negativa cercando seu núcleo positivo. Entretanto, quando outro átomo de argônio é aproximado, a carga negativa é ligeiramente atraída em direção ao núcleo positivo do átomo adjacente. Essa ligeira distorção da distribuição de carga ocorre simultaneamente nos dois átomos. O resultado é um *dipolo induzido*. Como o grau de distorção de carga relacionado a um dipolo induzido é pequeno, a magnitude do dipolo resultante é pequena, levando a uma energia de ligação relativamente pequena (0,99 kJ/mol ou 0,24 kcal/mol).

Energias de ligação secundárias são um tanto maiores quando unidades moleculares contendo *dipolos permanentes* estão envolvidas. Talvez o melhor exemplo disso seja a **ponte de hidrogênio**, que conecta moléculas adjacentes de água, H_2O (Figura 2.23). Devido à natureza direcional do compartilhamento de elétrons nas ligações O–H covalentes, os átomos de H se tornam centros positivos e os átomos de O se tornam centros negativos para as moléculas de H_2O. A maior separação de carga possível nessa **molécula polar**, uma molécula com uma separação permanente de cargas, gera um **momento de dipolo** maior (produto da carga pela distância de separação entre os centros das cargas positiva e negativa) e, portanto, uma energia de ligação maior (21 kJ/mol ou 5 kcal/mol). A ligação secundária entre as cadeias poliméricas adjacentes nos polímeros, como polietileno, é desse tipo.

Observe que uma das propriedades importantes da água deriva da ponte de hidrogênio. A expansão da água ao congelar é devida ao alinhamento regular e repetitivo de moléculas adjacentes de H_2O, como vimos na Figura 2.23, que leva a uma estrutura relativamente aberta. Na fusão, as moléculas de H_2O adjacentes, embora retendo a ponte de hidrogênio, juntam-se em um arranjo mais aleatório e mais denso.

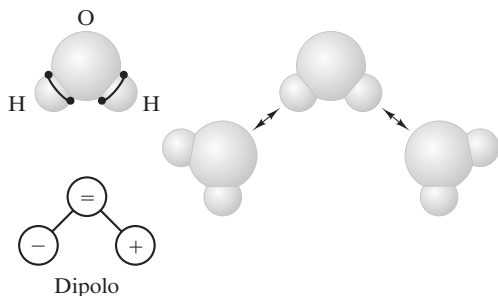



Figura 2.23 Ponte de hidrogênio. Essa ligação secundária é formada entre dois dipolos permanentes nas moléculas de água adjacentes. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall e J. Wulff, "The Structure and Properties of Materials", in *Structures*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., vol. I, 1964.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 2.13

Uma forma comum para descrever a curva de energia de ligação (Figura 2.18) para a ligação secundária é o potencial '6-12', que afirma

$$E = -\frac{K_A}{a^6} + \frac{K_R}{a^{12}},$$

onde K_A e K_R são constantes para atração e repulsão, respectivamente. Essa forma relativamente simples é um resultado da mecânica quântica para esse tipo de ligação relativamente simples. Dados $K_A = 10{,}37 \times 10^{-78}$ J · m^6 e $K_R = 16{,}16 \times 10^{-135}$ J · m^{12}, calcule a energia de ligação e o comprimento da ligação para o argônio.

SOLUÇÃO

O comprimento da ligação (em equilíbrio) ocorre em $dE/da = 0$:

$$\left(\frac{dE}{da}\right)_{a=a_0} = 0 = \frac{6K_A}{a_0^7} - \frac{12K_R}{a_0^{13}}.$$

Rearranjando, temos

$$\begin{aligned} a_0 &= \left(2\frac{K_R}{K_A}\right)^{1/6} \\ &= \left(2 \times \frac{16{,}16 \times 10^{-135}}{10{,}37 \times 10^{-78}}\right)^{1/6} \text{m} \\ &= 0{,}382 \times 10^{-9}\,\text{m} = 0{,}382\,\text{nm}. \end{aligned}$$

Observe que a energia de ligação = $E(a_0)$ gera

$$\begin{aligned} E(0{,}382\,\text{nm}) &= -\frac{K_A}{(0{,}382\,\text{nm})^6} + \frac{K_R}{(0{,}382\,\text{nm})^{12}} \\ &= -\frac{(10{,}37 \times 10^{-78}\,\text{J} \cdot \text{m}^6)}{(0{,}382 \times 10^{-9}\,\text{m})^6} + \frac{(16{,}16 \times 10^{-135}\,\text{J} \cdot \text{m}^{12})}{(0{,}382 \times 10^{-9}\,\text{m})^{12}} \\ &= -1{,}66 \times 10^{-21}\,\text{J}. \end{aligned}$$

Para 1 mol de Ar,

$$\begin{aligned} E_{\text{ligação}} &= -1{,}66 \times 10^{-21}\,\text{J / ligações} \times 0{,}602 \times 10^{24}\,\frac{\text{ligações}}{\text{mol}} \\ &= -0{,}999 \times 10^3\,\text{J / mol} \\ &= -0{,}999\,\text{kJ / mol}. \end{aligned}$$

Nota: Essa energia de ligação é menor que 1% da magnitude de qualquer uma das ligações primárias (covalentes) listadas na Tabela 2.2. Também deve ser observado que a nota de rodapé na Tabela 2.2 indica uma convenção de sinal consistente (a energia de ligação é negativa).

PROBLEMA PRÁTICO 2.13

A energia de ligação e o comprimento da ligação para o argônio são calculados (considerando um potencial '6-12') no Exemplo de Problema 2.13. Desenhe E como uma função de a no intervalo de 0,33 a 0,80 nm.

PROBLEMA PRÁTICO 2.14

Usando a informação do Exemplo de Problema 2.13, desenhe a curva da força de ligação de van der Waals para o argônio (ou seja, F versus a no mesmo intervalo coberto no Problema prático 2.13).

2.6 Materiais – a classificação das ligações

Uma representação dramática das energias de ligação relativas dos vários tipos de ligação deste capítulo é obtida pela comparação dos pontos de fusão. O **ponto de fusão** de um sólido indica a temperatura à qual o material deve ser exposto para fornecer energia térmica suficiente para quebrar suas ligações coesivas. A Tabela 2.4 mostra exemplos representativos usados neste capítulo. Uma nota especial deve ser feita para o polietileno, que tem características de ligação mista. Conforme discutimos na Seção 2.3, a ligação secundária é um elo fraco que faz com que o material perca rigidez estrutural acima de, aproximadamente, 120 ºC. Esse não é um ponto de fusão preciso, mas sim uma temperatura acima da qual o material amolece rapidamente com o aumento da temperatura. A irregularidade da estrutura polimérica (Figura 2.15) produz comprimentos de ligação secundária variáveis e, portanto, energias de ligação variáveis. Mais importante do que a variação na energia de ligação é a magnitude média, que é relativamente pequena. Embora o polietileno e o diamante tenham ligações covalentes C–C semelhantes, a ausência de elos fracos de ligação secundária permite que o diamante retenha sua rigidez estrutural mais de 3.000 ºC além do polietileno.

Até agora, já vimos quatro dos principais tipos de ligações atômicas que consistem em três ligações primárias (iônica, covalente e metálica) e ligação secundária. Tem sido tradicional distinguir os três materiais estruturais fundamentais (metais, cerâmicas e polímeros) como estando diretamente associados aos três tipos de ligações primárias (metálica, iônica e covalente, respectivamente). Esse é um conceito útil, mas já vimos nas seções 2.3 e 2.5 que os polímeros devem seu comportamento tanto a ligações covalentes quanto a secundárias. Também observamos, na Seção 2.3, que algumas das cerâmicas mais importantes possuem características covalente e iônica fortes. A Tabela 2.5 resume a característica de ligação associada aos quatro tipos fundamentais de materiais de engenharia, com alguns exemplos representativos. Lembre-se de que a característica de ligação mista para as cerâmicas se referia a naturezas iônica e covalente para de-

Tabela 2.4 Comparação dos pontos de fusão para alguns dos materiais representativos do Capítulo 2

Material	Tipo de ligação	Ponto de fusão (ºC)
NaCl	Iônica	801
C (diamante)	Covalente	~ 3.550
$-(C_2H_4)-_n$	Covalente e secundária	~ 120[a]
Cu	Metálica	1.084,87
Ar	Secundária (dipolo induzido)	– 189
H_2O	Secundária (dipolo permanente)	0

[a] Devido à irregularidade da estrutura polimérica do polietileno, ele não possui um ponto de fusão preciso. Em vez disso, ele amolece com o aumento da temperatura acima de 120°C. Nesse caso, o valor de 120°C é uma 'temperatura de serviço', em vez de um verdadeiro ponto de fusão.

Tabela 2.5 Característica de ligação dos quatro tipos fundamentais de materiais da engenharia

Tipo de material	Característica da ligação	Exemplo
Metal	Metálica	Ferro (Fe) e as ligas ferrosas
Cerâmicas e vidros	Iônica/covalente	Sílica (SiO_2): cristalina e não-cristalina
Polímeros	Covalente e secundária	Polietileno $-(C_2H_4)-_n$
Semicondutores	Covalente ou covalente/iônica	Silício (Si) ou sulfeto de cádmio (CdS)

terminada ligação (por exemplo, Si–O), enquanto a característica de ligação mista para os polímeros se referia a diferentes ligações sendo covalentes (por exemplo, C–H) e secundárias (por exemplo, entre cadeias). A contribuição relativa de diferentes tipos de ligação pode ser exibida graficamente na forma de um tetraedro de tipos de ligação (Figura 2.24) onde cada vértice do tetraedro representa um tipo puro de ligação. No Capítulo 14, incluiremos outra perspectiva na classificação dos materiais, a condutividade elétrica, que virá diretamente da natureza da ligação e é especialmente útil na definição da característica única dos semicondutores.

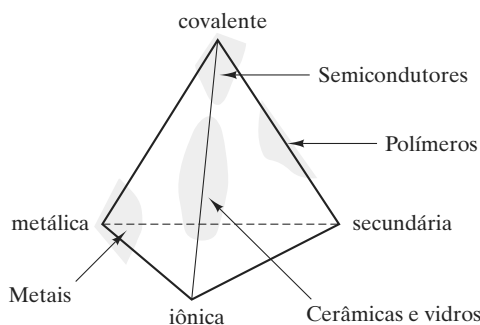



Figura 2.24 Tetraedro representando a contribuição relativa de diferentes tipos de ligação para as categorias fundamentais dos materiais da engenharia (os três tipos estruturais mais os semicondutores).

RESUMO

Uma base para a classificação dos materiais da engenharia é a ligação atômica. Embora a identidade química de cada átomo seja determinada pelo número de prótons e nêutrons dentro de seu núcleo, a natureza da ligação atômica é determinada pelo comportamento dos elétrons que orbitam o núcleo.

Existem três tipos de ligações fortes, ou primárias, responsáveis pela coesão dos sólidos. Primeiro, a ligação iônica envolve a transferência de elétrons e é não-direcional. A transferência de elétrons cria um par de íons com cargas opostas. A força de atração entre os íons é de natureza coulombiana. Um espaçamento iônico de equilíbrio é estabelecido devido a fortes forças repulsivas associadas à tentativa de sobrepor os dois núcleos atômicos. A natureza não-direcional da ligação iônica permite que números de coordenação iônicos sejam determinados estritamente pela eficiência do empacotamento geométrico (conforme indicada pela razão dos raios). Segundo, a ligação covalente envolve o compartilhamento de elétrons e é altamente direcional, o que pode levar a números de coordenação relativamente baixos e estruturas atômicas mais abertas. Terceiro, a ligação metálica envolve o compartilhamento de elétrons delocalizados, produzindo uma ligação não-direcional. A nuvem ou gás de elétrons resultante gera alta condutividade elétrica. A natureza não-direcional resulta em números de coordenação relativamente altos, como na ligação iônica. Na ausência de transferência ou compartilhamento de elétrons, uma forma mais fraca de ligação é possível. Essa ligação secundária é o resultado da atração entre dipolos elétricos temporários ou permanentes.

A classificação dos materiais da engenharia admite um tipo de ligação em particular ou uma combinação de tipos para cada categoria. Os metais envolvem a ligação metálica. As cerâmicas e vidros envolvem a ligação iônica, mas normalmente em conjunto com uma forte característica covalente. Os polímeros normalmente envolvem ligações covalentes fortes ao longo de cadeias poliméricas, mas possuem ligações secundárias mais fracas entre cadeias adjacentes. A ligação secundária atua como um elo fraco na estrutura, gerando resistências e pontos de fusão tipicamente baixos. Os semicondutores são predominantemente covalentes por natureza, com alguns compostos semicondutores tendo uma característica iônica significativa. Essas quatro categorias de materiais da engenharia são, portanto, os tipos fundamentais. Compósitos são combinações dos três primeiros tipos fundamentais e possuem características de ligação apropriadas a seus elementos constituintes.

PRINCIPAIS TERMOS

ângulo de ligação (32)
ânion (22)
átomo-grama (19)
atração coulombiana (23)
camada orbital (22)
cátion (22)
comprimento da ligação (23)
densidade de elétrons (29)
dipolo (35)
elétron (18)
elétron de valência (29)
elétron delocalizado (33)
eletronegatividade (34)
energia de ligação (24)
esfera flexível (24)
esfera rígida (24)
força de ligação (23)
força repulsiva (23)
grupo (19)
hibridização (20)
íon (22)
isótopo (19)
ligação covalente (29)
ligação dupla (29)
ligação iônica (22)
ligação metálica (33)
ligação primária (20)
ligação secundária (20)
ligação van der Waals (35)
massa atômica (18)

REFERÊNCIAS

Praticamente qualquer livro introdutório sobre química em nível colegial será uma base útil para este capítulo. Alguns bons exemplos são:

BROWN, TL; LEMAY JR., HE; BURSTEN, BE. *Chemistry — The Central Science*, 8. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2000.

OXTOBY, DW; GILLIS, HP; NACHTRIEB, NH. *Principles of Modern Chemistry*, 5. ed. Pacific Grove: Thomson Brooks/Cole, 2002.

PETRUCCI, RH; HARWOOD, WS; HERRING, FG. *General Chemistry — Principles and Modern Applications*, 8. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002.

PROBLEMAS

A partir deste capítulo, fornecemos um conjunto de problemas na conclusão de cada capítulo do livro. Os instrutores poderão observar que existem alguns problemas subjetivos, para discussão, que normalmente são usados em livros sobre materiais. Acreditamos firmemente que esses problemas são, geralmente, frustrantes para os alunos que estão iniciando em engenharia e ciência dos materiais. Assim, vamos nos concentrar nos mais objetivos, por isso os problemas não apareceram no Capítulo geral, na Introdução e no Capítulo 1.

Precisamos observar alguns pontos sobre a organização dos problemas. Todos eles estão claramente relacionados à seção apropriada do capítulo. Além disso, alguns Problemas Práticos para cada seção já foram dados após os Exemplos de Problemas solucionados dentro dessa seção. Esses problemas têm como finalidade fornecer um passeio pelos primeiros cálculos em cada nova área e podem ser usados pelos alunos para auto-estudo. Há respostas para quase todos os Problemas Práticos após os apêndices. (As soluções para todos os problemas práticos estão disponíveis em inglês no site livro). Os problemas a seguir são cada vez mais desafiadores. Aqueles que não possuem um marcador ao lado do número são relativamente fáceis, mas não estão conectados explicitamente a um problema de exemplo; os que possuem (•) são relativamente desafiadores. As respostas para os problemas de número ímpar são dadas após os apêndices.

Seção 2.1 • Estrutura atômica

2.1. Um anel de ouro é usado para formar um retentor em uma câmara de alto vácuo. O anel é formado a partir de 80 mm de um fio com diâmetro de 1,5 mm. Calcule o número de átomos de ouro no anel.

2.2. O rolo de papel alumínio comum para uso doméstico é quase alumínio puro. Uma caixa desse produto em um mercado local é anunciada como tendo 6,9 m^2 de material (em um rolo de 304 mm de largura por 22,8 m de extensão). Se a folha tem 12,7 μm de espessura, calcule o número de átomos de alumínio no rolo.

2.3. Em um dispositivo semicondutor de óxido metálico (MOS), uma fina camada de SiO_2 (densidade - 2,20 g/cm^3) é disposta sobre uma pastilha monocristalina de silício. Quantos átomos de Si e quantos átomos de O estão presentes por milímetro quadrado da camada de óxido? Considere que a espessura da camada é de 100 nm.

2.4. Uma caixa de filme plástico para uso doméstico é de polietileno, $(C_2H_4)_n$, com densidade = 0,910 g/cm^3. Uma caixa desse produto contém 9,27 m^2 de material (em um rolo de 304 mm de largura por 30,5 m de extensão). Se o filme tem 12,7 μm de espessura, calcule o número de átomos de carbono e o número de átomos de hidrogênio nesse rolo.

2.5. Um uísquer de Al_2O_3 é um pequeno monocristal usado para reforçar compósitos matriz-metal. Dada uma forma cilíndrica, calcule o número de átomos de Al e o número de átomos de O em um whisker com diâmetro de 1 μm e um comprimento de 30 μm. (A densidade do Al_2O_3 é de 3,97 g/cm^3.)

2.6. Uma fibra óptica para telecomunicação é feita de vidro SiO_2 (densidade = 2,20 g/cm^3). Quantos átomos de Si e quantos átomos de O estão presentes por milímetro de comprimento de uma fibra com 10 μm de diâmetro?

2.7. Vinte e cinco gramas de limalha de magnésio devem ser oxidados em uma demonstração de laboratório. **(a)** Quantas moléculas de O_2 seriam consumidas nessa demonstração? **(b)** Quantos mols de O_2 isso representa?

2.8. O cobre que ocorre naturalmente possui um peso atômico de 63,55. Seus principais isótopos são Cu^{63} e Cu^{65}. Qual é a abundância (em porcentagem atômica) de cada isótopo?

2.9. Uma moeda de cobre tem uma massa de 2,60 g. Assumindo o cobre puro, quanto dessa massa corresponde **(a)** aos nêutrons nos núcleos de cobre e **(b)** aos elétrons?

2.10. Os elétrons orbitais de um átomo podem ser ejetados pela exposição a um feixe de radiação eletromagnética. Especificamente, um elétron pode ser ejetado por um fóton com energia maior ou igual à energia de ligação do elétron. Dado que a energia do fóton (E) é igual a hc/λ, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda, calcule o comprimento de onda máximo da radiação (correspondente à energia mínima) necessária para ejetar um elétron 1s a partir de um átomo C^{12}. (Veja a Figura 2.3.)

2.11. Quando o elétron 1s é ejetado do átomo de C^{12}, conforme descrevemos no Problema 2.10, existe uma tendência para um dos elétrons $2(sp^3)$ cair para o nível 1s. O resultado é a emissão de um fóton com uma energia exatamente igual à mudança de energia associada à transição do elétron. Calcule o comprimento de onda do fóton que seria emitido a partir do átomo de C^{12}. (Você notará os diversos exemplos desse conceito no decorrer do texto em relação à análise química dos materiais da engenharia.)

2.12. Um mecanismo para produzir um fóton de energia específica é esboçado no Problema 2.11. A magnitude da energia do fóton aumenta com o número atômico do átomo do qual ocorre a emissão. (Esse aumento é devido às forças de ligação mais fortes entre os elétrons negativos e o núcleo positivo à medida que os números de prótons e elétrons aumentam com o número atômico.) Conforme observamos no Problema 2.10, $E = hc/\lambda$, o que significa que um fóton de energia mais alta terá um comprimento de onda mais curto. Verifique se materiais com número atômico mais alto emitirão fótons com maior energia e menor comprimento de onda, calculando E e λ para a emissão a partir do ferro (número atômico 26 em comparação com o 6 do carbono), dado que os níveis de energia para os dois primeiros orbitais eletrônicos no ferro estão em –7.112 eV e –708 eV.

Seção 2.2 • A ligação iônica

2.13. Crie uma representação gráfica precisa de F_c versus a (semelhante à que mostramos na Figura 2.6) para um par Mg^{2+} – O^{2-}. Considere o intervalo de a de 0,2 a 0,6 nm.

2.14. Crie uma representação gráfica precisa de F_c versus a para um par Na^+ – O^{2-}.

2.15. Até aqui, concentramo-nos na força de atração coulombiana entre os íons. Mas íons semelhantes se repelem. Um par de vizinhos mais próximos dos íons Na^+, na Figura 2.5, são separados por uma distância de $\sqrt{2}a_0$, onde a_0 é definido na Figura 2.7. Calcule a força de repulsão coulombiana entre esse par de íons semelhantes.

2.16. Calcule a força de atração coulombiana entre Ca^{2+} e O^{2-} no CaO, que tem a estrutura tipo NaCl.

2.17. Calcule a força de repulsão coulombiana entre íons Ca^{2+} vizinhos no CaO. (Observe os problemas 2.15 e 2.16.)

2.18. Calcule a força de repulsão coulombiana entre íons vizinhos de O^{2-} no CaO. (Observe os problemas 2.15, 2.16 e 2.17.)

2.19. Calcule a força de repulsão coulombiana entre os íons vizinhos de Ni^{2+} no NiO, que tem a estrutura tipo NaCl. (Observe o Problema 2.17.)

2.20. Calcule a força de repulsão coulombiana entre os íons vizinhos de O^{2-} no NiO. (Observe os Problemas 2.18 e 2.19.)

2.21. SiO_2 é conhecido como um *formador de vidro* devido à tendência dos tetraedros SiO_4^{4-} (Figura 2.17) de se ligarem em uma rede não-cristalina. Al_2O_3 é conhecido como um formador de vidro intermediário devido à capacidade do Al^{3+} de substituir o Si^{4+} na rede de vidro, embora o Al_2O_3 não tenha tendência a ser não-cristalino. Discuta a substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} em termos da razão dos raios.

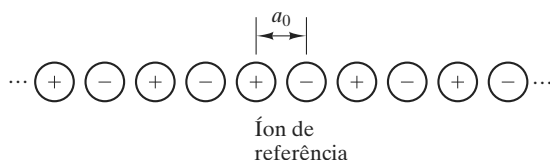
2.22. Repita o Problema 2.21 para o TiO_2, que, como o Al_2O_3, é um formador de vidro intermediário.

2.23. A coloração do vidro por certos íons normalmente é sensível à coordenação do cátion pelos íons de oxigênio. Por exemplo, Co^{2+} gera uma cor roxo-azulada quando na coordenação quádrupla típica da rede de sílica (Veja o Problema 2.21) e gera uma cor rosa quando em uma coordenação sêxtupla. Que cor do Co^{2+} é prevista pela razão do raio?

2.24. Um dos primeiros materiais não-óxidos a serem produzidos como um vidro foi o BeF_2. Dessa forma, descobriu-se que ele é semelhante ao SiO_2 de muitas maneiras. Calcule a razão do raio para o Be^{2+} e F^-, e comente.

2.25. Uma característica comum nos supercondutores cerâmicos em alta temperatura é uma lâmina de Cu–O que serve como um plano supercondutor. Calcule a força de atração coulombiana entre um Cu^{2+} e um O^{2-} dentro de uma dessas lâminas.

2.26. Em comparação com o cálculo para as lâminas de Cu–O supercondutoras discutidas no Problema 2.25, calcule a força de atração coulombiana entre um Cu^+ e um O^{2-}.

•2.27. Para um cristal iônico, como o NaCl, a força de ligação coulombiana líquida é um múltiplo simples da força de atração entre um par de íons adjacentes. Para demonstrar esse conceito, considere o 'cristal' hipotético unidimensional, mostrado a seguir:

(a) Mostre que a força de atração coulombiana líquida entre o íon de referência e todos os outros íons no cristal é

$$F = AF_c,$$

onde F_c é a força de atração entre um par de íons adjacentes (veja a Equação 2.1) e A é uma expansão em série.

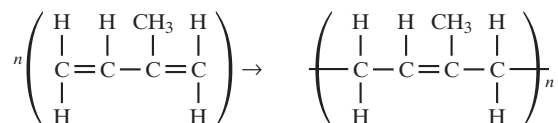
(b) Determine o valor de A.

2.28. No Problema 2.27, um valor para A foi calculado para o caso unidimensional simples. Para a estrutura tridimensional do NaCl, A foi calculado como sendo 1,748. Calcule a força de atração coulombiana líquida, F, para esse caso.

Seção 2.3 • A ligação covalente

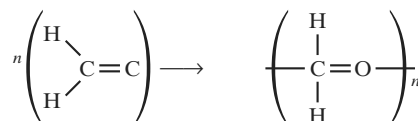
2.29. Calcule a energia de reação total para polimerização exigida para produzir o rolo de filme plástico descrito no Problema 2.4.

2.30. A borracha natural é poliisopreno. A reação de polimerização pode ser ilustrada como

$$n\left(CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2\right) \rightarrow \left(-CH_2{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2-\right)_n$$

Calcule a energia de reação (por mol) para a polimerização.

2.31. Neopreno é uma borracha sintética, policloropreno, com uma estrutura química semelhante à da borracha natural (veja o Problema 2.30), apesar de conter um átomo de Cl no lugar do grupo CH_3 da molécula do isopreno. **(a)** Esboce a reação de polimerização para o neopreno, **(b)** calcule a energia de reação (por mol) para essa polimerização e **(c)** calcule a energia total liberada durante a polimerização de 1 kg de cloropreno.

2.32. Polímeros de acetato, que são muito usados para aplicações de engenharia, podem ser representados pela reação a seguir, a polimerização de formaldeído:

$$n\left(H_2C{=}C\right) \longrightarrow \left(-CH_2{=}O-\right)_n$$

Calcule a energia de reação para essa polimerização.

2.33. O primeiro passo na formação do fenol-formaldeído, um polímero fenólico comum, aparece na Figura 13.6. Calcule a energia de reação líquida (por mol) para esse passo na reação de polimerização geral.

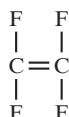
2.34. Calcule o peso molecular de uma molécula de polietileno com $n = 500$.

2.35. O monômero no qual é baseado um polímero acrílico comum, o polimetilmetacrilato, aparece na Tabela 13.1. Calcule o peso molecular de uma molécula de polimetilmetacrilato com $n = 500$.

2.36. O 'cimento' de osso, usado por cirurgiões ortopédicos para fixar implantes artificiais de quadril, é o metilmetacrilato polimerizado durante a cirurgia. O polímero resultante tem uma faixa relativamente grande de pesos moleculares. Calcule a faixa resultante de pesos moleculares se $200 < n < 700$.

2.37. Os cirurgiões ortopédicos observam uma quantidade substancial de liberação de calor do cimento de osso de polimetilmetacrilato durante a cirurgia. Calcule a energia de reação se um cirurgião usar 15 g de polimetilmetacrilato para fixar determinado implante de quadril.

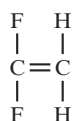
2.38. O monômero para o fluoroplástico comum, politetrafluoretileno, é

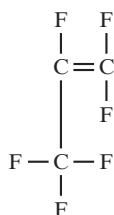
```
F   F
|   |
C = C
|   |
F   F
```

(a) Esboce a polimerização do politetrafluoretileno.

(b) Calcule a energia de reação (por mol) para essa polimerização.

(c) Calcule o peso molecular de uma molécula com $n = 500$.

2.39. Repita o Problema 2.38 para o fluoreto de polivinilideno, um ingrediente em diversos fluoroplásticos comerciais, que tem o monômero

```
F   H
|   |
C = C
|   |
F   H
```

2.40. Repita o Problema 2.38 para o poli-hexaflúorpropileno, um ingrediente em diversos fluoroplásticos comerciais, que tem o monômero:

```
    F   F
    |   |
    C = C
    |   |
    |   F
    |
F — C — F
    |
    F
```

Seção 2.4 • A ligação metálica

2.41. Na Tabela 2.3, o calor de sublimação foi usado para indicar a magnitude da energia da ligação metálica. Uma faixa significativa de valores de energia é indicada pelos dados. Os dados do ponto de fusão no Apêndice 1 são outra indicação, mais indireta, da força da ligação. Represente graficamente o calor de sublimação em função do ponto de fusão para os cinco metais da Tabela 2.3 e comente a correlação.

2.42. Para explorar uma tendência dentro da tabela periódica, represente graficamente o comprimento de ligação dos metais do grupo II A (Be a Ba) em função do número atômico. (Consulte os dados necessários no Apêndice 2.)

2.43. Sobreponha no desenho gerado para o Problema 2.42 os comprimentos da ligação metal-óxido para o mesmo intervalo de elementos.

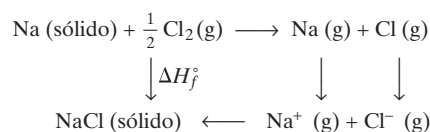
2.44. Para explorar outra tendência dentro da tabela periódica, represente graficamente o tamanho de ligação dos metais na fileira do Na ao Si em função dos números atômicos. (Para esse propósito, Si é tratado como um semimetal.)

2.45. Sobreponha no desenho gerado para o Problema 2.44 os comprimentos da ligação metal-óxido para o mesmo intervalo de elementos.

2.46. Represente graficamente o comprimento de ligação dos metais na longa linha de elementos metálicos (K a Ga).

2.47. Sobreponha no desenho gerado para o Problema 2.46 os comprimentos da ligação metal-óxido para o mesmo intervalo de elementos.

•2.48. O calor de sublimação de um metal, introduzido na Tabela 2.3, está relacionado à energia de ligação iônica de um composto metálico, discutida na Seção 2.2. Especificamente, estas e as energias de reação relacionadas são resumidas no ciclo de Born–Haber, ilustrado a seguir. Para o exemplo simples do NaCl,

$$\begin{array}{ccc} \text{Na (sólido)} + \tfrac{1}{2}\text{Cl}_2\text{(g)} & \longrightarrow & \text{Na (g)} + \text{Cl (g)} \\ \big\downarrow \Delta H_f^\circ & & \big\downarrow \quad\quad \big\downarrow \\ \text{NaCl (sólido)} & \longleftarrow & \text{Na}^+\text{ (g)} + \text{Cl}^-\text{ (g)} \end{array}$$

Dado que o calor de sublimação é de 100 kJ/mol para o sódio, calcule a energia da ligação iônica do cloreto de sódio. (Dados adicionais: energias de ionização para sódio e cloro = 496 kJ/mol e –361 kJ/mol, respectivamente; energia de dissociação para o gás de cloro diatômico = 243 kJ/mol; e calor de formação, ΔH_f°, do NaCl = –411 kJ/mol.)

Seção 2.5 • A ligação secundária, ou van der Waals

2.49. A ligação secundária das moléculas de gás com uma superfície sólida é um mecanismo comum para medir a superfície de materiais porosos. Reduzindo a temperatura de uma cavidade sólida para abaixo da temperatura ambiente, um volume medido de gás se condensará para formar uma cobertura de uma monocamada de moléculas na superfície porosa. Para uma amostra

de 100 g de catalisador de cobre fundido, um volume de 9×10^3 mm^3 de nitrogênio (medido nas condições normais de temperatura e pressão, 0 ºC e 1 atm) é necessário para formar uma monocamada na condensação. Calcule a superfície do catalisador em unidades de m^2/kg. (Considere a área coberta por uma molécula de nitrogênio como 0,162 nm^2 e lembre-se de que, para um gás ideal, $pV = nRT,$ onde n é o número de mols do gás.)

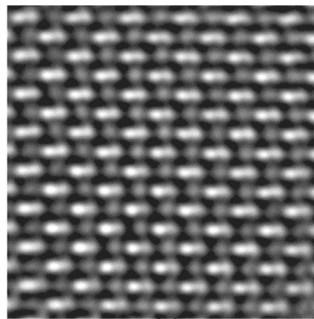
2.50. Repita o Problema 2.49 para um gel de sílica altamente poroso que tem um volume de 1,16 x 10^7 mm^3 de gás N_2 [em condições normais de temperatura e pressão (CNTP)] condensado para formar uma monocamada.

2.51. Os átomos de gás nobre de pequeno diâmetro, como o hélio, podem se dissolver na estrutura de rede relativamente aberta dos vidros de silicato. (Veja na Figura 1.8b um esquema da estrutura do vidro.) A ligação secundária do hélio na sílica vítrea é representada por um calor de solução, ΔH_s, de −3,96 kJ/mol. A relação entre solubilidade, S, e o calor da solução é

$$S = S_0 e^{-\Delta H_s/(RT)},$$

onde S_0 é uma constante, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta (em K). Se a solubilidade do hélio na sílica vítrea é 5,51 x 10^{23} átomos/(m^3 · atm) a 25 ºC, calcule a solubilidade a 200 ºC.

2.52. Devido a seu diâmetro atômico maior, o neônio tem um calor de solução mais alto na sílica vítrea do que o hélio. Se o calor da solução de neônio na sílica vítrea é −6,70 kJ/mol e a solubilidade a 25 ºC é $9{,}07 \times 10^{23}$ átomos/(m^3 · atm), calcule a solubilidade a 200 ºC. (Veja o Problema 2.51.)

Capítulo 3 Estrutura cristalina – perfeição

O microscópio eletrônico de transmissão (Seção 4.6) pode ser usado para visualizar o arranjo regular dos átomos em uma estrutura cristalina. Essa visão em resolução atômica é ao longo das colunas individuais dos átomos de gálio e nitrogênio no nitreto de gálio. O marcador de distância tem 113 pm, ou 0,113 nm. (Cortesia de C. Kisielowski, C. Song e E. C. Nelson, National Center for Electron Microscopy, Berkeley, CA.)

Com as categorias de materiais da engenharia firmemente estabelecidas, agora já podemos começar a caracterizá-los.

Começaremos com a estrutura em escala atômica que, para a maioria dos materiais da engenharia, é cristalina, ou seja, os átomos do material são arrumados de maneira regular e repetitiva, sendo os fundamentos da geometria cristalina comuns a todos os materiais cristalinos. É necessário identificar os sete sistemas e as 14 redes cristalinas, pois cada uma das milhares de estruturas cristalinas encontradas em materiais naturais e sintéticos pode ser colocada dentro desses poucos sistemas e redes.

As estruturas cristalinas da maioria dos metais pertencem a um de três tipos relativamente simples. Compostos cerâmicos, que possuem grande variedade de composições químicas, também exibem grande variedade de estruturas cristalinas. Algumas são relativamente simples, mas muitas, como os silicatos, são bastante complexas. O vidro é não-cristalino[1], e sua estrutura e a natureza dos materiais não-cristalinos serão discutidos no Capítulo 4. Os polímeros compartilham duas características com cerâmicas e vidros. Primeiro, suas estruturas cristalinas são relativamente complexas. Segundo, devido a essa complexidade, o material não é facilmente cristalizado e os polímeros comuns podem ter de 50% a 100% de seu volume não-cristalino. Os semicondutores elementares, como o silício, exibem uma estrutura característica (diamante cúbico), enquanto os compostos semicondutores possuem estruturas semelhantes a alguns dos compostos cerâmicos mais simples.

Dentro de determinada estrutura, temos de saber como descrever as posições dos átomos, as direções cristalinas e os planos do cristal. Com essas regras quantitativas básicas, concluímos este capítulo com uma breve introdução à difração de raios X, a ferramenta experimental padrão para determinar a estrutura cristalina.

3.1 Sete sistemas e 14 redes

A estrutura cristalina tem como característica central sua forma regular e repetitiva. Essa repetição é aparente pela inspeção de um modelo típico de um arranjo cristalino de átomos (veja a Figura 1.18). Para quantificar essa repetição, temos de determinar qual unidade estrutural é repetida. Na realidade, qualquer estrutura cristalina poderia ser descrita como um padrão formado pela repetição de diversas unidades estruturais (Figura 3.1). Por uma questão prática, geralmente haverá uma escolha mais simples para servir como unidade estrutural representativa. Essa escolha é conhecida como **célula unitária**. A geometria de uma célula unitária geral aparece na Figura 3.2. O tamanho das arestas da célula unitária e os ângulos entre os eixos cristalográficos são chamados de **constantes de rede** ou **parâmetros de rede**. A principal característica da célula unitária é que ela contém uma

[1] Materiais não-cristalinos, como o vidro, são geralmente chamados de amorfos (N. do RT).

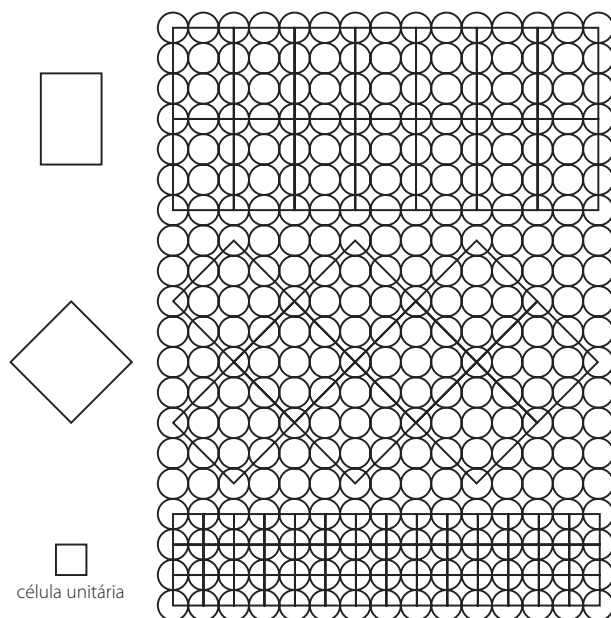



Figura 3.1 Diversas unidades estruturais que descrevem a estrutura cristalina esquemática. A unidade estrutural mais simples é a célula unitária.

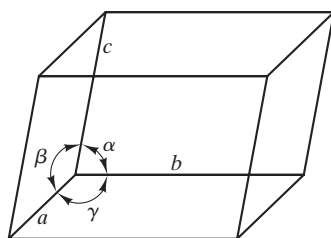



Figura 3.2 Geometria de uma célula unitária geral.

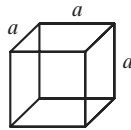
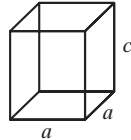
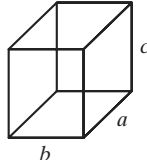
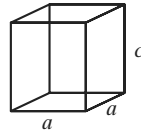
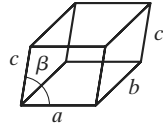
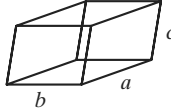
descrição completa da estrutura como um todo, pois a estrutura completa pode ser gerada pelo empilhamento repetitivo de células unitárias adjacentes, face a face, por todo o espaço tridimensional.

A descrição das estruturas cristalinas por meio de células unitárias tem uma vantagem importante. Todas as estruturas possíveis se reduzem a um pequeno número de geometrias básicas de célula unitária, que é demonstrado de duas maneiras. Primeiro, só existem sete formas exclusivas de célula unitária que podem ser empilhadas para preencher o espaço tridimensional. São os sete **sistemas cristalinos**, definidos e ilustrados na Tabela 3.1. Segundo, temos de considerar como os átomos (vistos como esferas rígidas) podem ser empilhados dentro de determinada célula unitária. Para fazer isso, começamos, de um modo geral, considerando os **pontos da rede**, pontos teóricos arrumados periodicamente no espaço tridimensional, em vez dos átomos ou esferas reais. Novamente, existe um número limitado de possibilidades, conhecidas como as 14 **redes de Bravais***, definidas no Quadro 3.1. O empilhamento periódico de células unitárias do Quadro 3.1 gera **redes de pontos**, conjuntos de pontos com vizinhanças semelhantes no espaço tridimensional. Essas redes são esqueletos sobre os quais as estruturas cristalinas são montadas, colocando átomos ou grupos de átomos nos pontos da rede ou perto deles. A Figura 3.3 mostra a possibilidade mais simples, com um átomo centralizado em cada ponto da rede. Algumas das estruturas de metais simples são desse tipo. No entanto, sabe-se que existe um número muito grande de estruturas cristalinas reais. A maioria delas resulta da existência de mais de um átomo associado a determinado ponto da rede. Veremos muitos exemplos nas estruturas cristalinas de cerâmicas e polímeros comuns (seções 3.3 e 3.4).

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.1

Esboce as cinco redes pontuais para as estruturas cristalinas bidimensionais.

SOLUÇÃO

As geometrias da célula unitária são

i. Quadrado simples
ii. Retângulo simples
iii. Retângulo de área centrada (ou rombo)
iv. Paralelogramo
v. Hexágono de área centrada

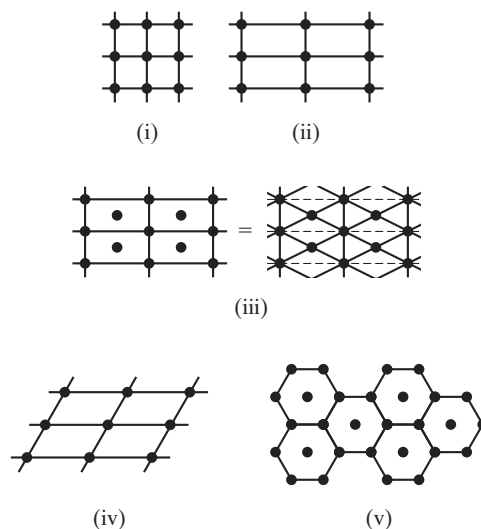
Nota: Um exercício útil é construir outras geometrias possíveis que deverão ser equivalentes a esses cinco tipos básicos. Por exemplo, um quadrado de base centrada pode ser transformado em uma rede quadrada simples (inclinada em 45°).

* Auguste Bravais (1811–1863), cristalógrafo francês, foi produtivo em um número extraordinariamente grande de áreas, incluindo botânica, astronomia e física. No entanto, ele é mais lembrado por sua derivação dos 14 arranjos de pontos possíveis no espaço. Essa realização foi a base para nosso conhecimento atual da estrutura atômica dos cristais.

Tabela 3.1 Os sete sistemas cristalinos

Sistema	Comprimentos axiais e ângulos[a]	Geometria da célula unitária
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

[a] Os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* são os tamanhos das arestas da célula unitária. Os parâmetros de rede α, β e γ são os ângulos entre os eixos adjacentes da célula unitária, onde α é o ângulo visto ao longo do eixo *a* (ou seja, o ângulo entre os eixos *b* e *c*). O símbolo de desigualdade (≠) significa que a igualdade não é exigida. A igualdade acidental ocorre ocasionalmente em algumas estruturas.

Quadro 3.1 As 14 redes cristalinas (Bravais)

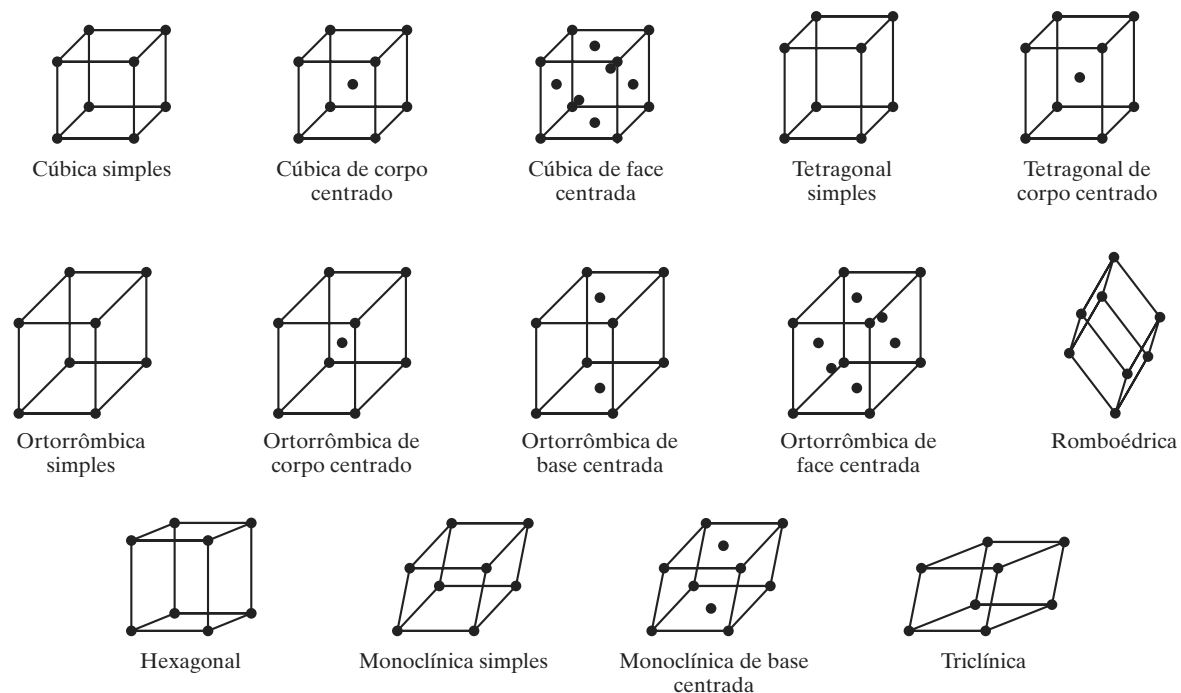
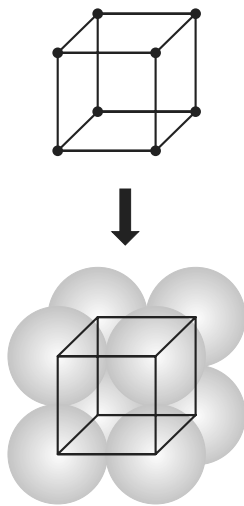



Figura 3.3 A rede cúbica simples se torna a estrutura cristalina cúbica simples quando um átomo é colocado em cada ponto da rede.

PROBLEMA PRÁTICO 3.1

A nota no Exemplo de Problema 3.1 afirma que uma rede quadrada de base centrada pode ser transformada em uma rede quadrada simples. Esboce essa equivalência.

3.2 Estruturas metálicas

Com as regras estruturais básicas já definidas, podemos listar as principais estruturas cristalinas associadas a importantes materiais da engenharia. Para o primeiro grupo, os metais, essa lista é bastante simples. Como podemos ver no Apêndice 1, a maioria dos metais elementares em temperatura ambiente é encontrada em uma das três estruturas cristalinas.

A Figura 3.4 mostra a estrutura **cúbica de corpo centrado** (ccc), que é a Rede de Bravais cúbica de corpo centrado com um átomo centralizado em cada ponto da rede. Existe um átomo no centro da célula unitária e um oitavo de átomo em cada um dos oito cantos da célula unitária. (Cada átomo de canto é compartilhado por oito células unitárias adjacentes.) Assim, existem dois átomos em cada célula unitária ccc. O **fator de empacotamento atômico** (FEA) para essa estrutura é 0,68 e representa a fração do volume da célula unitária ocupado pelos dois átomos. Os metais típicos com essa estrutura incluem Fe α (a forma estável na temperatura ambiente), V, Cr, Mo e W. Uma liga em que um desses metais é o constituinte predominante também tende a apresentar essa estrutura. No entanto, a presença de elementos de liga diminui a perfeição cristalina, um assunto que será discutido no Capítulo 4.

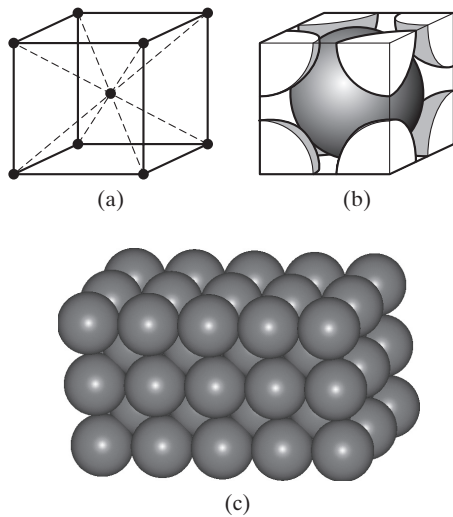
A Figura 3.5 mostra a estrutura **cúbica de face centrada** (cfc), que é a Rede de Bravais cfc com um

Estrutura: cúbica de corpo centrado (ccc)
Rede de Bravais: ccc
Átomos/célula unitária: $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$
Metais típicos: Fe α, V, Cr, Mo e W

Figura 3.4 Estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) para metais que exibem (a) o arranjo de pontos de rede para uma célula unitária, (b) o empacotamento real dos átomos (representados como esferas rígidas) dentro da célula unitária e (c) a estrutura ccc repetitiva, equivalente a muitas células unitárias adjacentes. [Parte (c) por cortesia da Accelrys, Inc.]

Estrutura: cúbica de face centrada (cfc)
Rede de Bravais: cfc
Átomos/célula unitária: $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$
Metais típicos: Fe γ, Al, Ni, Cu, Ag, Pt e Au

Figura 3.5 Estrutura cúbica de face centrada (cfc) para metais, mostrando (a) o arranjo de pontos da rede para uma célula unitária, (b) o empacotamento real de átomos dentro da célula unitária e (c) a estrutura cfc repetitiva, equivalente a muitas células unitárias adjacentes. [Parte (c) por cortesia da Accelrys, Inc.]

átomo por ponto da rede. Existe meio átomo (ou seja, um átomo compartilhado entre duas células unitárias) no centro de cada face da célula unitária e um oitavo de átomo em cada canto da célula unitária, com um total de quatro átomos em cada célula unitária cfc. O fator de empacotamento atômico para essa estrutura é 0,74, um valor ligeiramente maior que 0,68, encontrado para os metais ccc. Na verdade, um FEA de 0,74 é o valor mais alto possível para preencher o espaço empilhando as esferas rígidas de mesmo tamanho. Por esse motivo, a estrutura cfc às vezes é chamada de **cúbica compacta** (cc). Os metais típicos com estrutura cfc incluem Fe γ(estável de 912 a 1.394 °C), Al, Ni, Cu, Ag, Pt e Au.

A estrutura **hexagonal compacta** (hc), ilustrada na Figura 3.6, é nosso primeiro encontro com uma estrutura mais complicada do que sua rede de Bravais (hexagonal). Existem dois átomos associados a cada ponto da rede de Bravais, um átomo centralizado dentro da célula unitária e diversos átomos fracionados nos cantos da célula unitária (quatro $\frac{1}{6}$ de átomo e quatro $\frac{1}{12}$ de átomo), gerando um total de dois átomos por célula unitária. Como o nome *compacta* sugere, essa estrutura é tão eficiente no empacotamento de esferas quanto a estrutura cfc. As estruturas hc e cfc possuem fatores de empacotamento atômico de 0,74, o que levanta duas questões: (1) De que outras maneiras as estruturas cfc e hc são semelhantes? e (2) Como elas diferem? As respostas a essas perguntas podem ser encontradas na Figura 3.7. As duas estruturas são empilhamentos regulares de planos compactos. A diferença está na seqüência de empacotamento dessas camadas. O arranjo cfc é tal que a quarta camada compacta se encontra exatamente acima da primeira. Na estrutura hc, a terceira camada se encontra exatamente acima da primeira. O empilhamento cfc é considerado uma *seqüência ABCABC*... e o empilhamento hc, uma *seqüência ABAB*.... Essa diferença sutil pode levar a diferenças significativas nas propriedades do material, conforme já discutido na Seção 1.4. Os metais típicos com a estrutura hc incluem Be, Mg, Ti α, Zn e Zr.

Embora a maioria dos metais elementares esteja dentro de um dos três grupos estruturais que analisamos, vários exibem estruturas menos comuns. Não vamos nos aprofundar nesses casos, o que poderá ser feito com um exame cuidadoso do Apêndice 1.

No decorrer da análise das estruturas metálicas introduzidas nesta seção, constantemente encontraremos

No site de apoio do livro está disponível uma galeria das imagens geradas por computador usadas neste capítulo.

Estrutura: hexagonal compacta (hc)
Rede de Bravais: hexagonal
Átomos/célula unitária: $1 + 4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} = 2$
Metais típicos: Be, Mg, α-Ti, Zn e Zr

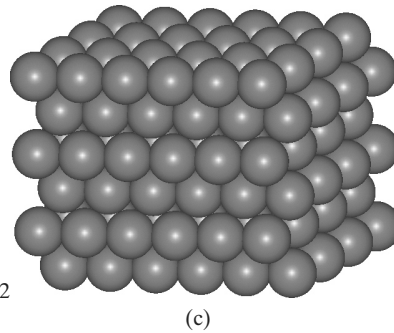
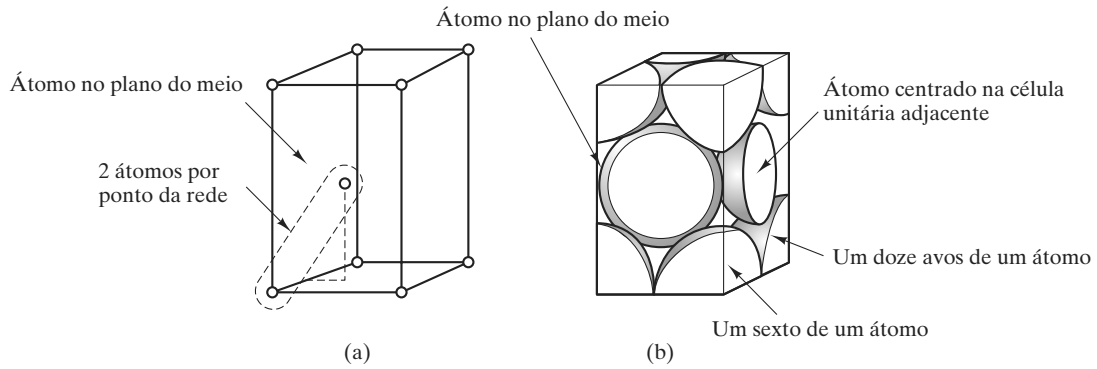



Figura 3.6 Estrutura hexagonal compacta (hc) para metais, mostrando (a) o arranjo dos centros dos átomos em relação aos pontos de rede para uma célula unitária. Existem dois átomos por ponto de rede (observe o exemplo destacado). (b) O empacotamento real dos átomos dentro da célula unitária. Observe que o átomo no plano do meio se estende além dos limites da célula unitária. (c) A estrutura hc repetitiva, equivalente a muitas células unitárias adjacentes. [Parte (c) por cortesia da Accelrys, Inc.]

Figura 3.7 Comparação das estruturas cfc e hc. Elas são empilhamentos eficientes de planos compactos. A diferença entre as duas estruturas está nas diferentes seqüências de empilhamento. (De B. D. Cullity e S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3. ed., Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.)

as relações úteis entre tamanho de célula unitária e raio atômico, dados na Tabela 3.2. Nossa descoberta inicial da utilidade dessas relações pode ser encontrada nos Exemplos de Problemas e nos Problemas Práticos.

Tabela 3.2 Relação entre tamanho da célula unitária (tamanho da aresta) e raio atômico para as estruturas metálicas comuns

Estrutura cristalina	**Relacionamento entre tamanho da aresta, *a*, e raio atômico, *r***
Cúbica de corpo centrado (ccc)	$a = 4r/\sqrt{3}$
Cúbica de face centrada (cfc)	$a = 4r/\sqrt{2}$
Hexagonal compacta (hc)	$a = 2r$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.2

Usando os dados dos apêndices 1 e 2, calcule a densidade do cobre.

SOLUÇÃO

O Apêndice 1 mostra o cobre como um metal cfc. O tamanho, l, da diagonal da face na célula unitária (Figura 3.5) é:

$$l = 4r_{\text{átomo Cu}} = \sqrt{2}a$$

ou

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} r_{\text{átomo Cu}}$$

conforme indicado na Tabela 3.2. Pelos dados do Apêndice 2,

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}}(0{,}128 \text{ nm}) = 0{,}362 \text{ nm}$$

A densidade da célula unitária (contendo quatro átomos) é:

$$\rho = \frac{4 \text{ átomos}}{(0{,}362 \text{ nm})^3} \times \frac{63{,}55 \text{ g}}{6{,}023 \times 10^{23} \text{átomos}} \times \left(\frac{10^7 \text{nm}}{\text{cm}}\right)^3$$
$$= 8{,}89 \text{ g/cm}^3.$$

Esse resultado pode ser comparado com o valor tabelado de 8,93 g/cm^3 no Apêndice 1. A diferença seria eliminada se fosse utilizado um valor mais preciso do $r_{\text{átomo Cu}}$ (ou seja, com pelo menos um valor mais significativo).

PROBLEMA PRÁTICO 3.2

No Exemplo de Problema 3.2, a relação entre o parâmetro de rede, a, e o raio atômico, r, para um metal cfc foi definido como $a = \left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right) r$, conforme indicado na Tabela 3.2. Derive relações semelhantes na Tabela 3.2 para **(a)** um metal ccc e **(b)** um metal hc.

PROBLEMA PRÁTICO 3.3

Calcule a densidade do Fe α, que é um metal ccc. (*Cuidado*: Uma relação diferente entre o parâmetro de rede, a, e o raio atômico, r, é aplicada a essa estrutura cristalina diferente. Veja o Problema Prático 3.2 e a Tabela 3.2.)

3.3 Estruturas cerâmicas

A grande variedade de composições químicas das cerâmicas é refletida em suas estruturas cristalinas. Não podemos dar a lista completa de estruturas cerâmicas, mas podemos dar uma lista sistemática de algumas das mais importantes e representativas, pois até mesmo esta se torna muito extensa, de modo que a maioria das estruturas será descrita resumidamente. Vale a pena observar que muitas dessas estruturas cerâmicas também descrevem compostos intermetálicos. Além disso, podemos definir um **fator de empacotamento iônico** (FEI) para essas estruturas, semelhante à nossa definição do FEA para estruturas metálicas. O FEI é a fração do volume da célula unitária ocupada pelos diversos cátions e ânions.

Vamos começar com as cerâmicas de fórmula química mais simples, MX, onde M é um elemento metálico e X é não-metálico. Nosso primeiro exemplo é a **estrutura do cloreto de césio** (CsCl), mostrada na Figura 3.8. À primeira vista, poderíamos querer chamar isso de uma estrutura de corpo centrado, devido à sua semelhança em aparência com a estrutura mostrada na Figura 3.4. Na verdade, a estrutura do CsCl é baseada em uma rede de Bravais cúbica simples, com dois íons (um Cs^+ e um Cl^-) associados a cada ponto da rede. Existem dois íons (um Cs^+ e um Cl^-) por célula unitária.

Embora o CsCl seja um exemplo útil de estrutura composta, ele não representa uma cerâmica comercialmente importante. Ao contrário, a **estrutura do cloreto de sódio** (NaCl), mostrada na Figura 3.9, é compartilhada por muitos materiais cerâmicos importantes. Essa estrutura pode ser vista como a intercalação de duas cfc, uma dos íons de sódio e uma dos íons de cloro. Coerente com nosso tratamento das estruturas hc e do CsCl, a estrutura do NaCl pode ser descrita como tendo uma rede de Bravais cfc com dois íons (1 Na^+ e 1 Cl^-) associados a cada ponto da rede. Existem oito íons (4 Na^+ mais 4 Cl^-) por célula unitária. Alguns dos óxidos cerâmicos importantes com essa estrutura são MgO, CaO, FeO e NiO.

A fórmula química MX_2 inclui uma série de estruturas cerâmicas importantes. A Figura 3.10 mostra a **estrutura da fluorita** (CaF_2), que é montada sobre uma rede de Bravais cfc com três íons (1 Ca^{2+} e 2 F^-)

Estrutura: tipo CsCl
Rede de Bravais: cúbica simples
Íons/célula unitária: $1Cs^+ + 1Cl^-$

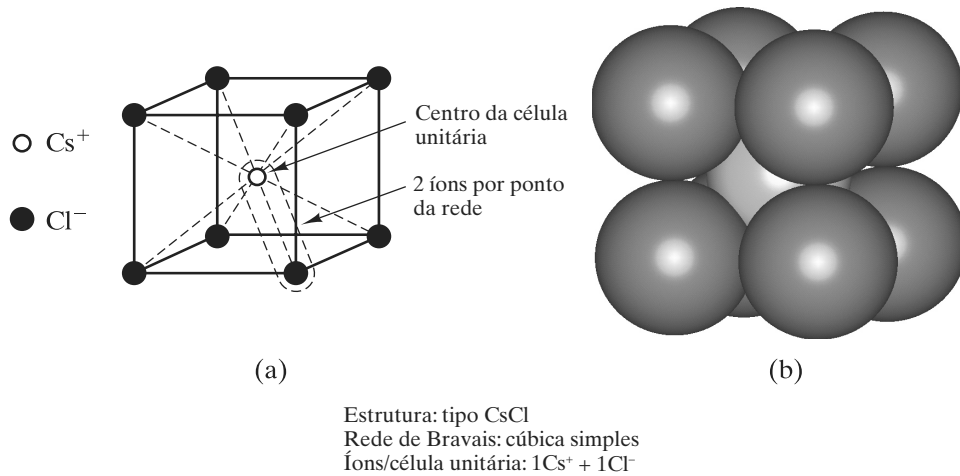



Figura 3.8 Célula unitária do cloreto de césio (CsCl) mostrando (a) as posições dos íons e os dois íons por ponto de rede e (b) íons representados como esferas rígidas. Observe que o par $Cs^+ – Cl^-$ associado a determinado ponto da rede não é uma molécula, pois a ligação iônica é não-direcional e porque um determinado Cs^+ é igualmente ligado a oito Cl^- adjacentes, e vice-versa. [Parte (b) por cortesia da Accelrys, Inc.]

Estrutura: tipo NaCl
Rede de Bravais: cfc
Íons/célula unitária: $4Na^+ + 4Cl^-$
Cerâmicas típicas: MgO, CaO, FeO e NiO

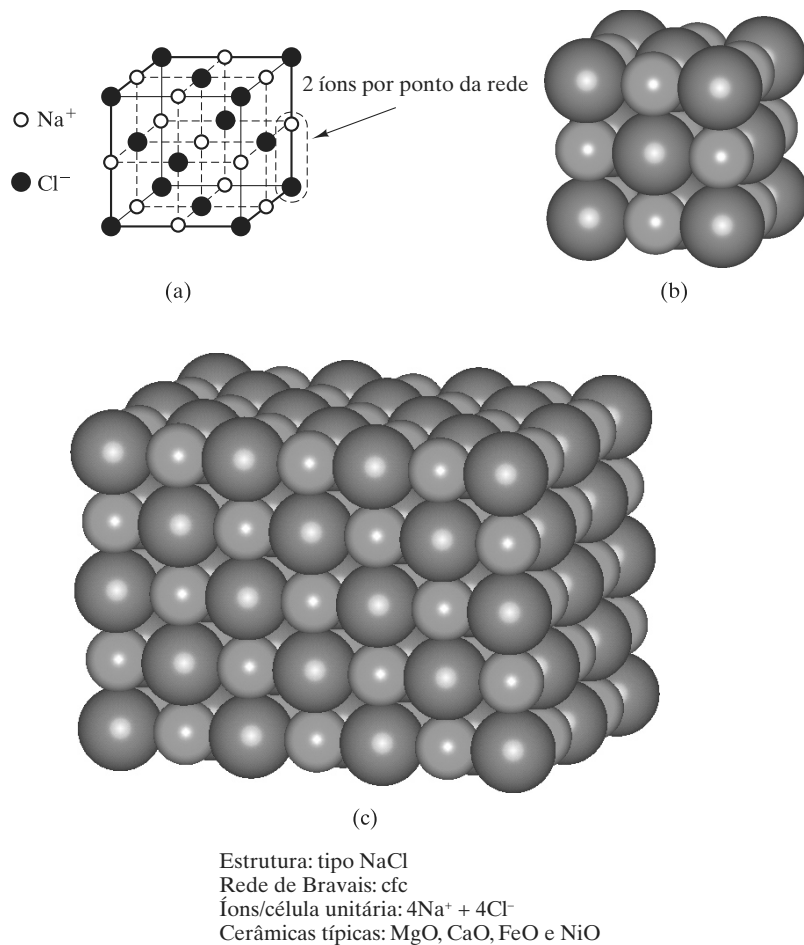



Figura 3.9 Estrutura do cloreto de sódio (NaCl) mostrando (a) as posições dos íons em uma célula unitária, (b) empacotamento real dos íons, e (c) muitas células unitárias adjacentes. [Partes (b) e (c) por cortesia da Accelrys, Inc.]

associados a cada ponto da rede. Existem 12 íons (4 Ca^{2+} e 8 F^-) por célula unitária. As cerâmicas típicas com essa estrutura são UO_2, ThO_2 e TeO_2. Existe um volume não ocupado perto do centro da célula unitária da fluorita, que desempenha um papel importante na tecnologia de materiais nucleares. O dióxido de urânio (UO_2) é um combustível de reator que pode acomodar produtos de fissão, como o gás hélio, sem aumentos problemáticos de volume. Os átomos de hélio são acomodados nas regiões abertas das células unitárias da fluorita.

O composto cerâmico mais importante talvez esteja incluído na categoria MX_2: a **sílica** (SiO_2), que existe em abundância em materiais brutos na crosta terrestre. A sílica, isolada e em combinação química com outros óxidos cerâmicos (formando silicatos), representa uma grande fração dos materiais cerâmicos disponíveis aos engenheiros. Por esse motivo, a estrutura da SiO_2 é importante. Infelizmente, essa estrutura não é simples. Na verdade, não existe uma única estrutura a descrever, mas sim muitas (sob diferentes condições de temperatura e pressão). Como exemplo representativo, a Figura 3.11 mostra a **estrutura da cristobalita** (SiO_2) montada em uma rede de Bravais cfc com seis íons (2 Si^{4+} e 4 O^{2-}) associados a cada ponto da rede. Existem 24 íons (8 Si^{4+} mais 16 O^{2-}) por célula unitária. Apesar de a grande célula unitária ser necessária para descrever essa estrutura, ela talvez seja a mais simples das diversas formas cristalográficas da SiO_2. A característica geral de todas

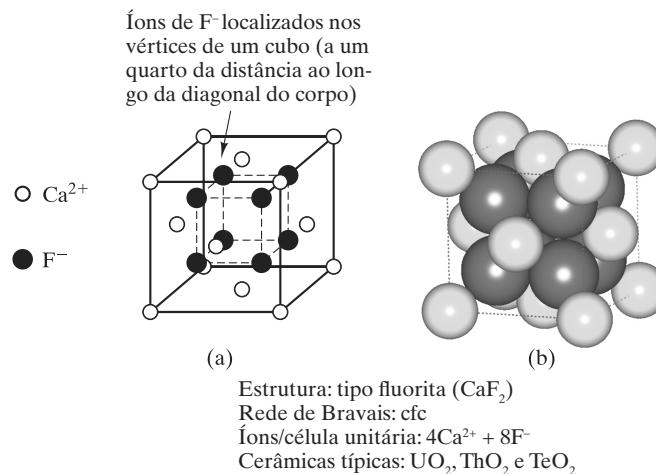



Figura 3.10 Célula unitária da fluorita (CaF_2) mostrando (a) as posições e (b) o empacotamento real dos íons. [Parte (b) por cortesia da Accelrys, Inc.]

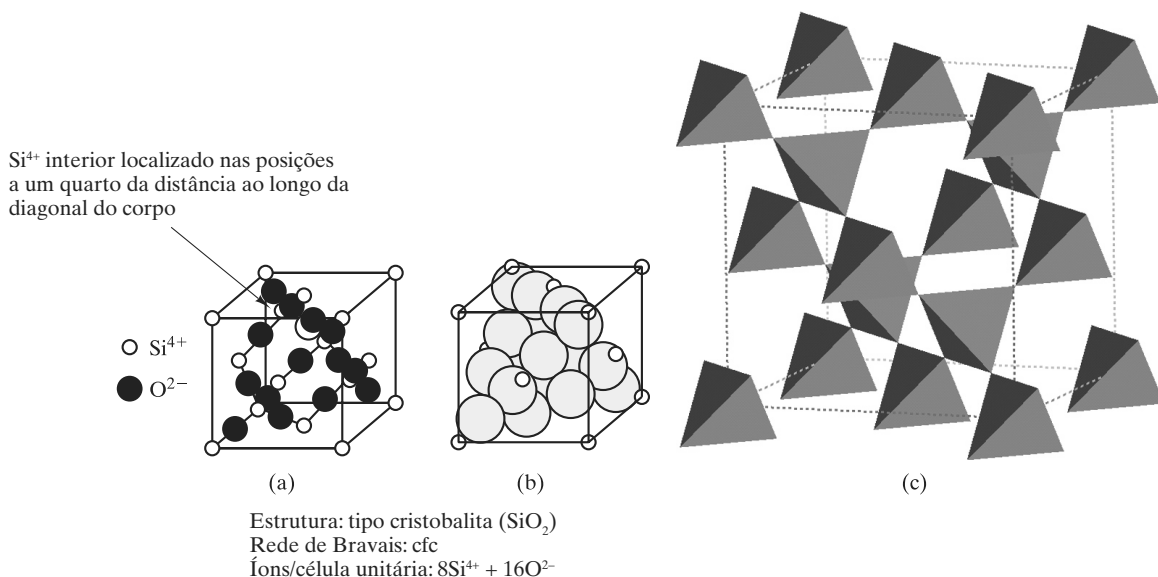



Figura 3.11 Célula unitária da cristobalita (SiO_2) mostrando (a) as posições dos íons, (b) o empacotamento real dos íons e (c) a conectividade dos tetraedros SiO_4^{4-}. No esquema, cada tetraedro tem um Si^{4+} em seu centro. Além disso, um O^{2-} estaria em cada canto de cada tetraedro e seria compartilhado com um tetraedro adjacente. [Parte (c) por cortesia da Accelrys, Inc.]

as estruturas SiO_2 é a mesma — uma rede continuamente conectada com tetraedros SiO_4^{4-} (veja a Seção 2.3). O compartilhamento de íons O^{2-} por tetraedros adjacentes gera a fórmula química geral SiO_2.

Já observamos (na Seção 3.2) que o ferro, Fe, tinha estruturas cristalinas diferentes, estáveis em diferentes intervalos de temperatura. O mesmo acontece com a sílica, SiO_2. Embora os tetraedros SiO_4^{4-} básicos estejam presentes em todas as estruturas cristalinas SiO_2, o arranjo dos tetraedros conectados muda. As estruturas em equilíbrio da SiO_2, da temperatura ambiente a seu ponto de fusão, são resumidas na Figura 3.12. Deve-se sempre ter cuidado no uso de materiais com transformações desses tipos. Até mesmo a transformação relativamente sutil do quartzo baixo para o alto pode causar dano estrutural catastrófico quando a cerâmica de sílica é aquecida ou resfriada em torno de 573 °C.

A fórmula química M_2X_3 inclui a importante **estrutura do coríndon** (Al_2O_3), mostrada na Figura 3.13.

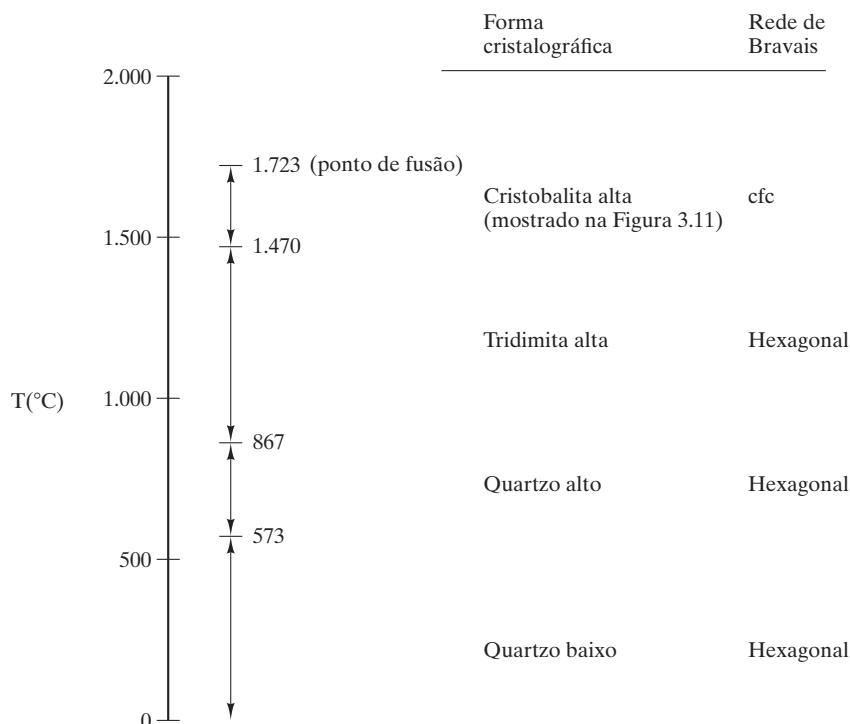



Figura 3.12 Muitas formas cristalográficas de SiO_2 são estáveis quando aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura de fusão. Cada forma representa um modo diferente de conectar tetraedros SiO_4^{4-} adjacentes.

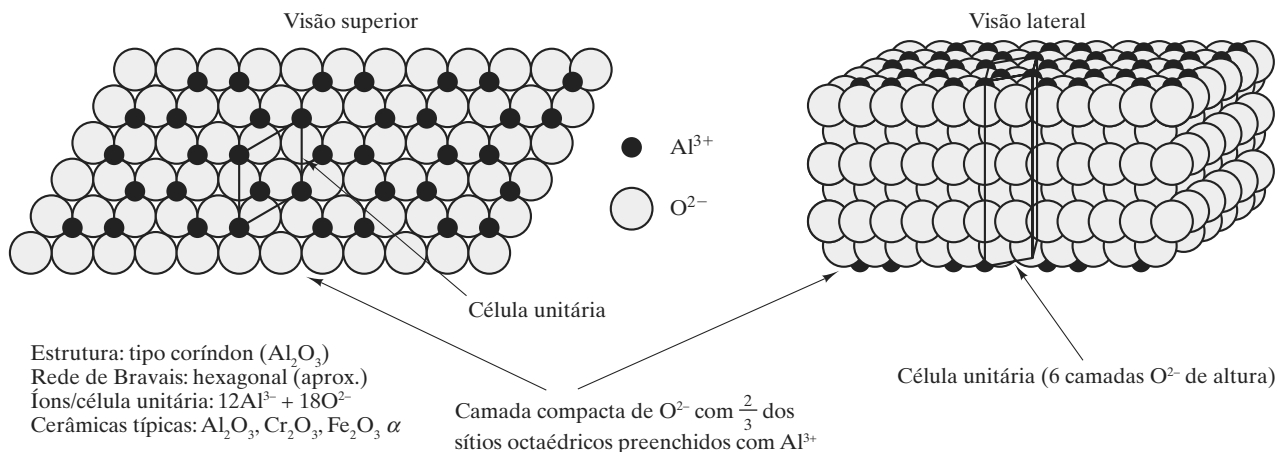



Figura 3.13 A célula unitária do coríndon (Al_2O_3) aparece superposta ao empilhamento repetitivo das camadas compactas de íons O^{2-}. Os íons Al^{3+} preenchem dois terços dos pequenos interstícios (octaédricos) entre as camadas adjacentes.

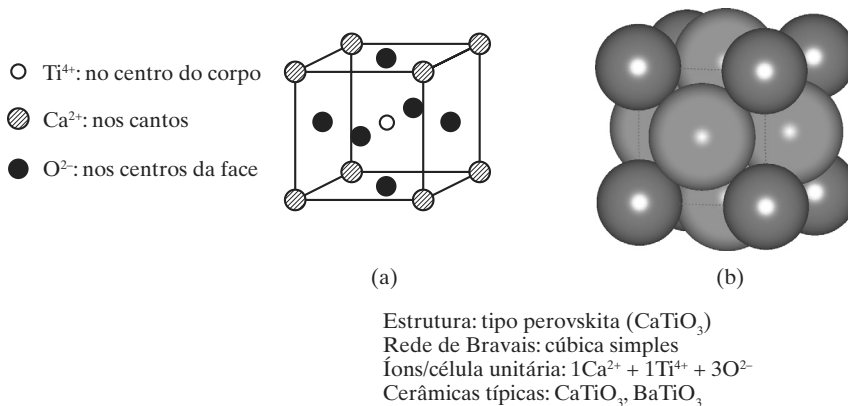



Figura 3.14 Célula unitária da perovskita ($CaTiO_3$) mostrando (a) as posições dos íons e (b) o empacotamento real dos íons. [Parte (b) por cortesia da Accelrys, Inc.]

Essa estrutura está em uma rede de Bravais romboédrica, mas se aproxima bastante de uma rede hexagonal. Existem 30 íons por sítio da rede (e por célula unitária). A fórmula Al_2O_3 exige que esses 30 íons sejam divididos em 12 Al^{3+} e 18 O^{2-}. Pode-se visualizar essa estrutura aparentemente complicada como semelhante à estrutura hc descrita na Seção 3.2. A estrutura Al_2O_3 se aproxima bastante das folhas compactas de O^{2-} com dois terços dos interstícios pequenos entre as folhas preenchidos com Al^{3+}. Tanto o Cr_2O_3 quanto o Fe_2O_3 α apresentam a estrutura do coríndon.

Passando para cerâmicas com três espécies atômicas, descobrimos que a fórmula M'M''X3 inclui uma família importante de cerâmicas eletrônicas com a **estrutura tipo perovskita** ($CaTiO_3$), mostrada na Figura 3.14. À primeira vista, a estrutura tipo perovskita parece uma combinação das estruturas cúbica simples, ccc e cfc. Mas a inspeção mais de perto indica que diferentes átomos ocupam as posições do canto (Ca^{2+}), do centro do corpo (Ti^{4+}) e do centro da face (O^{2-}). Como resultado, essa estrutura é outro exemplo de uma rede de Bravais cúbica simples. Existem cinco íons (1 Ca^{2+}, 1 Ti^{4+} e 3 O^{2-}) por ponto da rede e por célula unitária. Na Seção 15.4, veremos que os materiais tipo perovskita, como o $BaTiO_3$, possuem propriedades ferroelétricas e piezelétricas importantes (relacionadas às posições relativas dos cátions e ânions em função da temperatura). Na Seção 15.3, veremos que os supercondutores em alta temperatura resultaram da pesquisa fundamental sobre variações na estrutura de cerâmicas do tipo perovskita.

A fórmula $M'M''_2X_4$ inclui uma família importante de cerâmicas magnéticas, baseada na **estrutura do espinélio** ($MgAl_2O_4$), mostrada na Figura 3.15. Essa estrutura é montada sobre uma rede de Bravais cfc com 14 íons (2 Mg^{2+}, 4 Al^{3+} e 8 O^{2-}) associados a cada ponto da rede. Existem 56 íons na célula unitária (8 Mg^{2+}, 16 Al^{3+} e 32 O^{2-}). Os materiais típicos que compartilham essa estrutura incluem $NiAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$. Pode ser observado na Figura 3.15 que os íons de Mg^{2+} estão em **posições tetraédricas**, ou seja, eles são coordenados pelos quatro oxigênios (O^{2-}), e os íons de Al^{3+} estão nas **posições octaédricas** (lembre-se da discussão dos números de coordenação na Seção 2.2.); os íons Al^{3+} são coordenados por seis oxigênios e o prefixo *octa*, naturalmente, refere-se a oito, e não a seis. Ele diz respeito à figura de oito lados criada pelos seis oxigênios. Ímãs cerâmicos comercialmente importantes (veja a Seção 18.5) na realidade são baseados em uma versão ligeiramente modificada da estrutura do espinélio, a **estrutura inversa à do espinélio**, em que os sítios octaédricos são ocupados

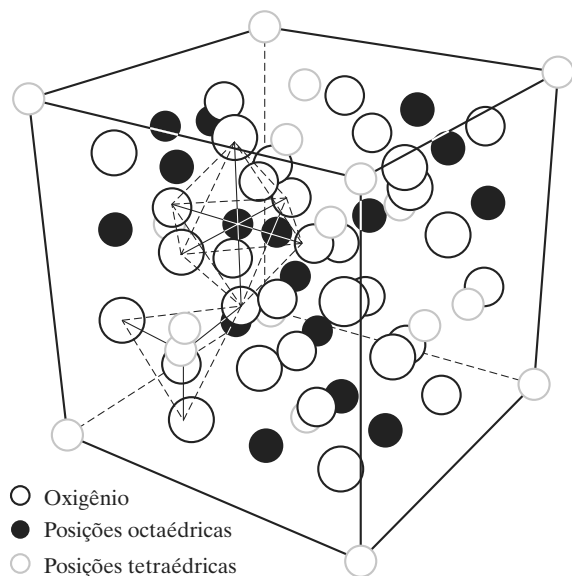



Figura 3.15 Posições dos íons na célula unitária do espinélio ($MgAl_2O_4$). Os círculos com borda cinza representam íons Mg^{2+} (em posições tetraédricas, ou de número de coordenação quatro) e os círculos pretos representam íons Al^{3+} (em posições octaédricas, ou de coordenação seis). [De F. G. Brockman, Bull. Am. Ceram. Soc. 47, 186 (1967).]

pelo M^{2+} e metade dos íons M^{3+}. Os íons M^{3+} restantes ocupam os sítios tetraédricos. Esses materiais podem ser descritos pela fórmula M"(M'M")X_4, onde M' tem uma valência 2+, e M", uma valência 3+. Alguns exemplos incluem $FeMgFeO_4$, $FeFe_2O_4$ (= Fe_3O_4 ou magnetita), $FeNiFeO_4$ e muitas outras *ferritas*, ou cerâmicas ferromagnéticas, comercialmente importantes.

Na discussão da complexidade das estruturas de SiO_2, mencionamos a importância dos muitos silicatos resultantes da reação química de SiO_2 com outros óxidos cerâmicos. A natureza geral das estruturas dos silicatos consiste na tendência de os óxidos adicionais quebrarem a continuidade das conexões tetraédricas do SiO_4^{4-}. A conexão restante dos tetraedros pode estar na forma de cadeias ou folhas de silicatos. Um exemplo relativamente simples é ilustrado na Figura 3.16, que mostra a **estrutura da caulinita**. A caulinita $[2(OH)_4Al_2Si_2O_5]$ é um aluminossilicato hidratado e um bom exemplo de mineral argiloso. A estrutura é típica dos silicatos em folha. Ela é baseada na rede de Bravais triclínica com duas 'moléculas' de caulinita por célula unitária. Em escala microscópica, observamos que muitos minerais argilosos têm uma estrutura tipo placa ou flocos (veja a Figura 3.17), uma manifestação direta das estruturas cristalinas como aquelas mostradas na Figura 3.16.

Nesta seção, estudamos as estruturas cristalinas para diversos compostos cerâmicos. As estruturas geralmente têm se tornado cada vez mais complexas à medida que consideramos uma química gradativamente mais complexa. O contraste entre CsCl (Figura 3.8) e caulinita (Figura 3.16) é marcante.

Antes de fecharmos o assunto das cerâmicas, é apropriado examinar alguns materiais importantes que são exceções à nossa descrição geral de cerâmicas como compostos. Primeiro, a Figura 3.18 mostra a estrutura cristalina laminar do grafite, a forma do carbono estável em temperatura ambiente. Embora monoatômico, o grafite se comporta muito mais como cerâmica do que como metal. Os anéis hexagonais

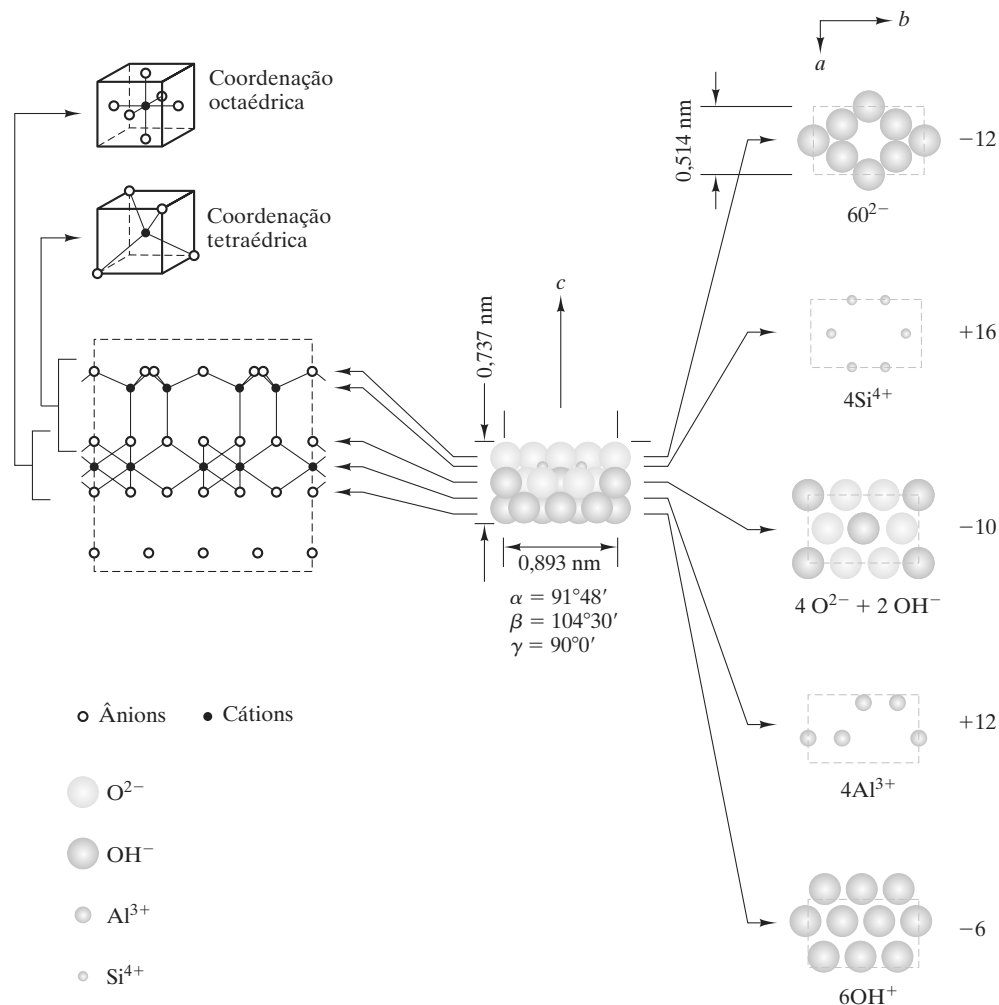



Figura 3.16 Visão explodida da célula unitária da caulinita, $2(OH)_4Al_2\,Si_2O_5$. (De F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1974.)

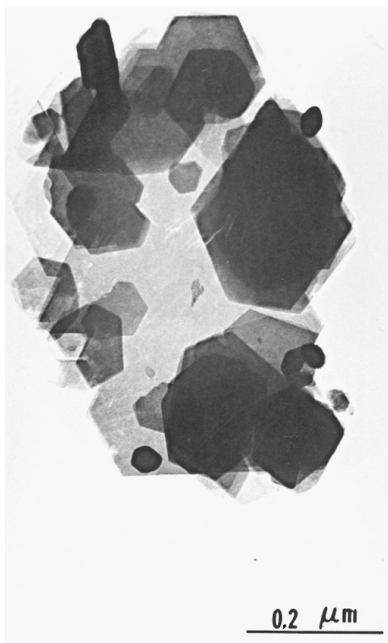
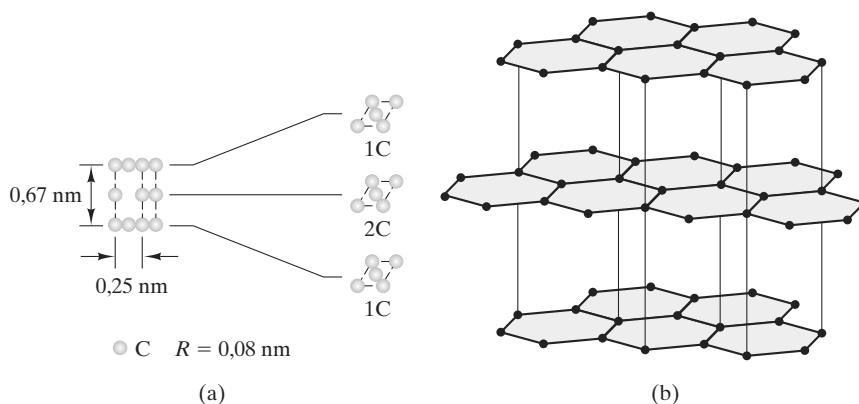



Figura 3.17 Micrografia eletrônica de transmissão da estrutura das plaquetas argilosas. Essa estrutura em escala microscópica é uma manifestação da estrutura cristalina em camadas mostrada na Figura 3.16. (Cortesia de I. A. Aksay.)

dos átomos de carbono são fortemente unidos por ligações covalentes. As ligações entre as camadas, porém, são do tipo van der Waals (Seção 2.5), resultando na natureza frágil do grafite e em sua útil aplicação como um lubrificante 'seco'. É interessante comparar a estrutura do grafite com a forma estabilizada em alta pressão, a cúbica do diamante, que desempenha um papel importante na tecnologia de estado sólido, pois o silício semicondutor tem essa estrutura (veja a Figura 3.23).

Ainda mais intrigante é a comparação das estruturas do grafite e do diamante com uma forma alternativa de carbono, descoberta recentemente como um subproduto da pesquisa em astroquímica. A Figura 3.19a ilustra a estrutura de uma molécula de C_{60}. Essa estrutura exclusiva foi descoberta durante experiências sobre a vaporização a laser do carbono em um gás de arraste como o hélio. As experiências tinham por finalidade simular a síntese das cadeias de carbono nas estrelas de carbono. Contudo, o resultado foi uma versão em escala molecular de um domo geodésico, fazendo com que esse material fosse chamado de **buckminsterfullereno***, ou **fullereno**, em homenagem ao inventor dessa estrutura arquitetônica. Uma inspeção de perto da estrutura mostrada na Figura 3.19a indica que a molécula quase esférica é, na verdade, um poliedro composto de faces com 5 e 6 lados.

A distribuição uniforme de 12 pentágonos entre 20 hexágonos é exatamente a forma de uma bola de futebol, o que apelidou a estrutura de **bola de bucky**. É a presença de anéis com cinco elementos que gera a curvatura positiva da superfície da bola de bucky, ao contrário da estrutura plana, tipo folha, dos anéis com seis elementos no grafite (Figura 3.18b). A pesquisa posterior tem levado à síntese de uma grande variedade de estruturas para uma grande variedade de fullerenos. Bolas de bucky foram sintetizadas com a fórmula C_n, onde n pode assumir diversos valores grandes e pares, como 240 e 540. Em cada caso, a estrutura consiste de 12 pentágonos distribuídos uniformemente, conectando um arranjo de hexágonos. Embora os pentágonos sejam necessários para dar

Figura 3.18 (a) Uma visão explodida da célula unitária do grafite (C). (De F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1974.) (b) Um esquema da natureza da estrutura laminar do grafite. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

* Richard Buckminster Fuller (1895–1983), arquiteto e inventor norte-americano, foi uma das personalidades mais famosas do século XX. Suas discussões criativas sobre diversos assuntos, desde artes até ciências (incluindo referências freqüentes a tendências futuras), ajudaram a estabelecer sua fama. Na verdade, sua personalidade carismática foi tão celebrada quanto suas invenções únicas de várias formas arquitetônicas e projetos de engenharia.

(a)

(b)

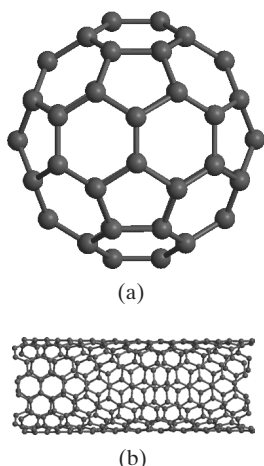



Figura 3.19 (a) Molécula de C_{60}, ou bola de bucky (buckyball). (b) Arranjo cilíndrico de anéis hexagonais de átomos de carbono, ou tubo de bucky (buckytube). (Cortesia da Accelrys, Inc.)

a curvatura aproximadamente esférica das bolas de bucky, uma pesquisa extensa sobre esses materiais singulares levou à observação de que a curvatura cilíndrica pode resultar simplesmente do enrolamento das folhas de grafite hexagonais. O **tubo de bucky**[2] (buckytube) resultante aparece na Figura 3.19b.

Esses materiais têm estimulado um enorme interesse nos campos da química e física, além do campo da engenharia e ciência dos materiais. Sua estrutura molecular é obviamente interessante, mas, além disso, eles possuem propriedades químicas e físicas exclusivas (por exemplo, as bolas de bucky de C_n individuais são superfícies passivas ímpares, em uma escala nanométrica). De modo semelhante, os tubos de bucky apresentam a promessa teórica de serem as fibras reforçadoras de mais alta resistência disponíveis para os compósitos avançados discutidos no Capítulo 14. Finalmente, temos de reconhecer que as estruturas moleculares discretas mostradas na Figura 3.19 são interessantes, mas não estão associadas a uma estrutura cristalográfica de longo alcance. Essas estruturas repetitivas, na verdade, estão sendo observadas novamente com propriedades intrigantes. Por exemplo, ao aprisionar íons metálicos dentro de gaiolas de C_n, empilhamentos cfc dessas bolas de bucky se tornaram a família mais recente de supercondutores, unindo os supercondutores metálicos discutidos nas seções 15.3 e 18.4 e os supercondutores de óxido-cerâmica discutidos nas seções 15.3 e 18.5. Bolas e tubos de bucky possuem um conjunto intrigante de estruturas em escala atômica, o que poderia ocasionar aplicações potencialmente importantes na tecnologia de materiais.

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.3

Calcule o FEI do MgO, que tem a estrutura do NaCl (Figura 3.9).

SOLUÇÃO

Considerando $a = 2r_{Mg^{2+}} + 2r_{O^{2-}}$ e os dados do Apêndice 2, temos:

$$a = 2(0{,}078 \text{ nm}) + 2(0{,}132 \text{ nm}) = 0{,}420 \text{ nm}.$$

Então,

$$V_{\text{célula unitária}} = a^3 = (0{,}420 \text{ nm})^3 = 0{,}0741 \text{ nm}^3.$$

Existem quatro íons Mg^{2+} e quatro íons O^{2-} por célula unitária, gerando um volume iônico total de

$$4 \times \frac{4}{3}\pi r^3_{Mg^{2+}} + 4 \times \frac{4}{3}\pi r^3_{O^{2-}}$$

$$= \frac{16\pi}{3}[(0{,}078 \text{ nm})^3 + (0{,}132 \text{ nm})^3]$$

$$= 0{,}0465 \text{ nm}^3.$$

O fator de empacotamento iônico é, então,

$$\text{FEI} = \frac{0{,}0465 \text{ nm}^3}{0{,}0741 \text{ nm}^3} = 0{,}627.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.4

Usando dados dos apêndices 1 e 2, calcule a densidade do MgO.

SOLUÇÃO

Do Exemplo de Problema 3.3, a = 0,420 nm, que forneceu um volume de célula unitária de 0,0741 nm^3. A densidade da célula unitária é

$$\rho = \frac{[4(24{,}31\text{g}) + 4(16{,}00\text{g})]/(6{,}023\times10^{23})}{0{,}0741 \text{ nm}^3}$$

$$\times\left(\frac{10^7 \text{nm}}{\text{cm}}\right)^3 = 3{,}61 \text{ g/cm}^3$$

PROBLEMA PRÁTICO 3.4

Calcule o FEI do **(a)** CaO, **(b)** FeO e **(c)** NiO. Todos esses compostos compartilham a estrutura tipo NaCl. **(d)** Existe um valor de FEI único para a estrutura tipo NaCl? Explique. (Veja o Exemplo de Problema 3.3.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.5

Calcule a densidade do CaO. (Veja o Exemplo de Problema 3.4.)

[2] Os tubos de bucky são comumente chamados de nanotubos de carbono. (N. do RT)

3.4 Estruturas poliméricas

Nos capítulos 1 e 2, definimos a categoria de polímeros dos materiais pela estrutura do tipo cadeia das moléculas poliméricas longas (por exemplo, Figura 2.15). Em comparação com o empilhamento de átomos e íons individuais nos metais e cerâmicas, o arranjo dessas moléculas longas em um padrão regular e repetitivo é difícil. Como resultado, a maioria dos plásticos comerciais é, em grande parte, não-cristalina. Naquelas regiões da microestrutura que são cristalinas, a estrutura tende a ser muito complexa. A complexidade das células unitárias dos polímeros comuns geralmente está além do escopo deste texto, mas dois exemplos relativamente simples serão mostrados.

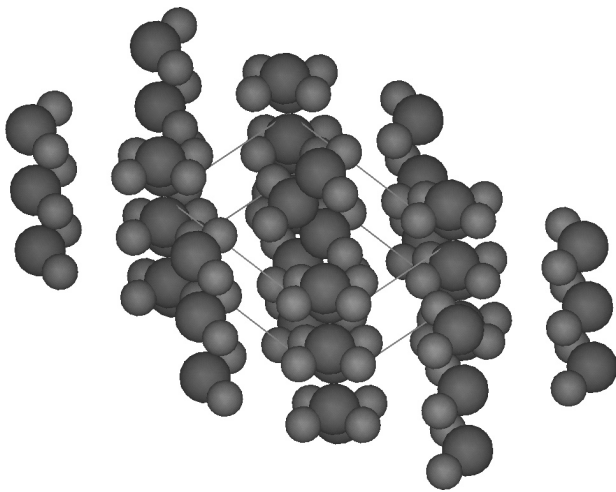



Figura 3.20 Arranjo de cadeias poliméricas na célula unitária do polietileno. As esferas escuras são átomos de carbono, e as claras, átomos de hidrogênio. As dimensões da célula unitária são 0,255 nm × 0,494 nm × 0,741 nm. (Cortesia da Accelrys, Inc.)

O **polietileno**, $(C_2H_4)_n$, é quimicamente muito simples. No entanto, o modo relativamente elaborado com que a molécula de cadeia longa se dobra sobre si mesma é ilustrado nas figuras 3.20 e 3.21. A Figura 3.20 mostra uma célula unitária ortorrômbica, um sistema cristalino comum para cristais poliméricos. Para metais e cerâmicas, o conhecimento da estrutura da célula unitária implica no conhecimento da estrutura cristalina em um volume grande. Para os polímeros, é preciso ter mais cuidado. Monocristais de polietileno são difíceis de crescer. Quando produzidos (pelo resfriamento de uma solução diluída), tendem a ser plaquetas finas, com cerca de 10 nm de espessura. Como as cadeias poliméricas geralmente possuem várias centenas de nanômetros, elas precisam ser dobradas em um tipo de trama em escala atômica (conforme ilustrado na Figura 3.21).

A Figura 3.22 mostra a célula unitária triclínica para o poli(hexametileno adipamida), ou **náilon 66**. A estrutura cristalina de outras poliamidas e alguns polimetanos é semelhante a esta. Até aproximadamente 50% do volume desses materiais teria essa forma cristalina, e o restante seria amorfo (não-cristalino).

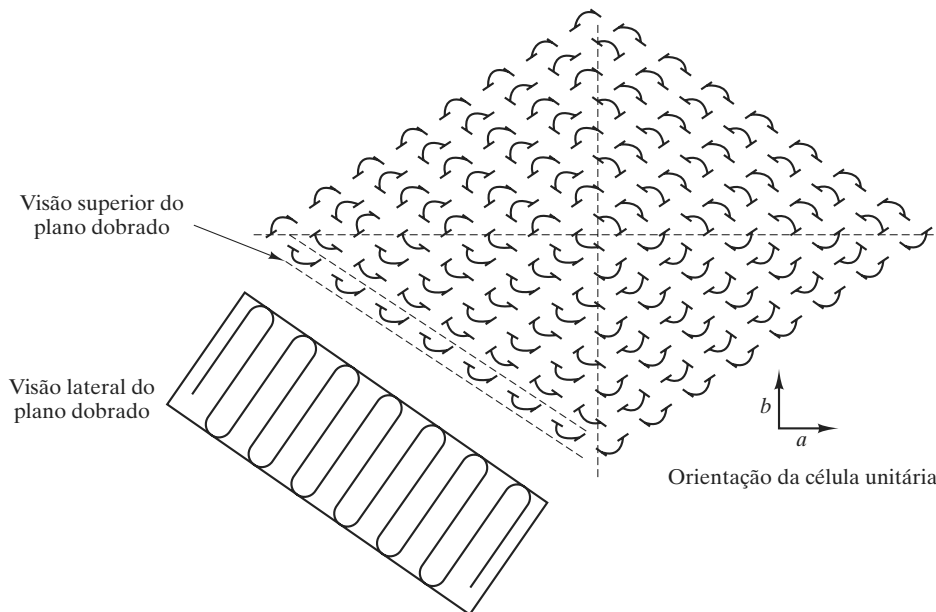



Figura 3.21 Padrão tipo trama de cadeias poliméricas dobradas, que ocorre em finas plaquetas de polietileno cristalino. (De D. J. Williams, *Polymer Science and Engineering*, Englewood Cliffs: Prentice Hall, Inc., 1971.)

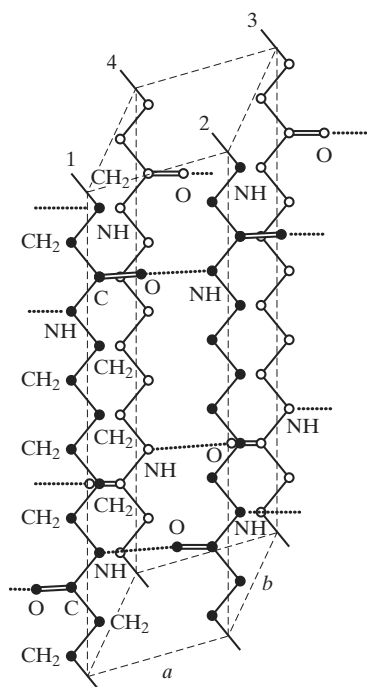



Figura 3.22 Célula unitária da forma α do poli(hexametileno adipamida), ou náilon 66. [De C. W. Bunn e E. V. Garner, "Packing of nylon 66 molecules in the triclinic unit cell: α form," Proc. Roy. Soc. Lond., 189A, 39 (1947).]

Estrutura: cúbica do diamante
Rede de Bravais: cfc
Átomos/célula unitária: $4 + 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 8$
Semicondutores típicos: Si, Ge e Sn cinza

Figura 3.23 Célula unitária cúbica do diamante, mostrando (a) as posições dos átomos. Existem dois átomos por ponto da rede (observe o exemplo destacado). Cada átomo é coordenado tetraedricamente. (b) O empacotamento real de átomos representados como esferas rígidas associados à célula unitária. [Parte (b) por cortesia da Accelrys, Inc.]

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.5

Calcule o número de átomos de C e H na célula unitária do polietileno (Figura 3.20), dada uma densidade de 0,9979 g/cm³.

SOLUÇÃO

A Figura 3.20 indica as dimensões de célula unitária que permitem o cálculo do volume:

$$V = (0{,}741 \text{ nm})(0{,}494 \text{ nm})(0{,}255 \text{ nm}) = 0{,}0933 \text{ nm}^3.$$

Haverá alguns múltiplos (n) de unidades de C_2H_4 na célula unitária com massa atômica:

$$m = \frac{n[2(12{,}01) + 4(1{,}008)] \text{ g}}{6{,}023 \times 10^{23}} = (4{,}66 \times 10^{-23} n) \text{ g}.$$

Portanto, a densidade da célula unitária é:

$$\rho = \frac{(4{,}66 \times 10^{-23} n)\text{g}}{0{,}0933 \text{ nm}^3} \times \left(\frac{10^7 \text{ nm}}{\text{cm}}\right)^3 = 0{,}9979 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Resolvendo para n, temos:

$$n = 2{,}00.$$

Como resultado, existem

4 (= $2n$) átomos de C + 8 (= $4n$) átomos de H por célula unitária.

PROBLEMA PRÁTICO 3.6

Quantas células unitárias estão contidas em 1 kg de polietileno comercial 50% cristalino (restante amorfo) e que tem uma densidade global de 0,940 g/cm³? (Veja o Exemplo de Problema 3.5.)

3.5 Estruturas semicondutoras

A tecnologia desenvolvida pela indústria de semicondutores para a produção de monocristais tem levado a cristais com graus de perfeição incrivelmente altos. Todas as estruturas cristalinas mostradas neste capítulo implicam em perfeição estrutural. No entanto, todas elas estão sujeitas a diversas imperfeições, o que será discutido no Capítulo 4. As estruturas 'perfeitas' descritas nesta seção são aproximadas em materiais reais mais de perto do que em qualquer outra categoria.

Uma estrutura isolada domina a indústria de semicondutores. Os semicondutores elementares (Si, Ge e Sn cinza) compartilham a **estrutura cúbica do diamante**, mostrada na Figura 3.23. Essa estrutura é montada sobre uma rede de Bravais cfc com dois átomos associados a cada ponto da rede e oito átomos por célula unitária. Uma característica-chave dessa estrutura é que ela acomoda a configuração de ligação tetraédrica desses elementos do grupo IV A.

O MUNDO DOS MATERIAIS

Produzindo um cristal (quase) perfeito

A revolução tecnológica e cultural criada por muitos produtos baseados no circuito integrado moderno começa com monocristais de pureza química e perfeição estrutural excepcionalmente altas. Mais do que qualquer outro material produzido comercialmente, esses cristais representam o ideal descrito no Capítulo 3. A grande maioria dos circuitos integrados é produzida sobre finas fatias (wafers) de monocristais de **silício** [ver foto, que mostra um wafer de última geração com 300 mm (12") de diâmetro]. Os procedimentos sistemáticos para a produção de circuitos elétricos em escala reduzida nesses wafers serão discutidos com algum detalhe no Capítulo 17.

Como vemos no desenho, um cristal grande de silício é produzido puxando-se um pequeno cristal 'semente' de um cadinho contendo silício derretido. O alto ponto de fusão do silício (T_m = 1.414 °C) exige um cadinho feito de vidro de SiO_2 de alta pureza. O calor é fornecido por espiras de aquecimento indutivo por radiofreqüência (RF). O cristal semente é inserido na mistura e retirado lentamente. Seu crescimento ocorre à medida que o silício líquido se resfria próximo ao cristal semente, com os átomos individuais se empilhando sobre os átomos da semente. Camadas sucessivas de planos atômicos são acrescentadas à interface líquido-sólido. A taxa de crescimento total é de aproximadamente 10 μm/s. Os grandes cristais resultantes às vezes são chamados de *lingotes* ou *boules*. Esse processo inteiro normalmente é chamado de *técnica de Czochralski* ou *Teal–Little*. Conforme indicado no Capítulo 17, a economia na fabricação de circuitos sobre pastilhas monocristalinas impulsiona os produtores de cristal a produzirem cristais com o maior diâmetro possível. O padrão industrial para o diâmetro do cristal e da correspondente pastilha aumenta com o passar dos anos para 200 mm e logo pode chegar a 300 mm.

A ciência e tecnologia básicas envolvidas na produção de monocristais, conforme ilustramos aqui, foram unidas pela considerável 'arte' de ajustar os diversos detalhes dos aparelhos e dos procedimentos de produção de cristal. O processo altamente especializado de produção desses cristais, em grande parte, é o foco de empresas separadas daquelas que fabricam os circuitos. A perfeição estrutural fornecida pela técnica de Czochralski é associada à capacidade de purificar quimicamente o cristal resultante pela técnica de refinamento por zona, conforme discutimos no boxe do Capítulo 9 e no Capítulo 17.

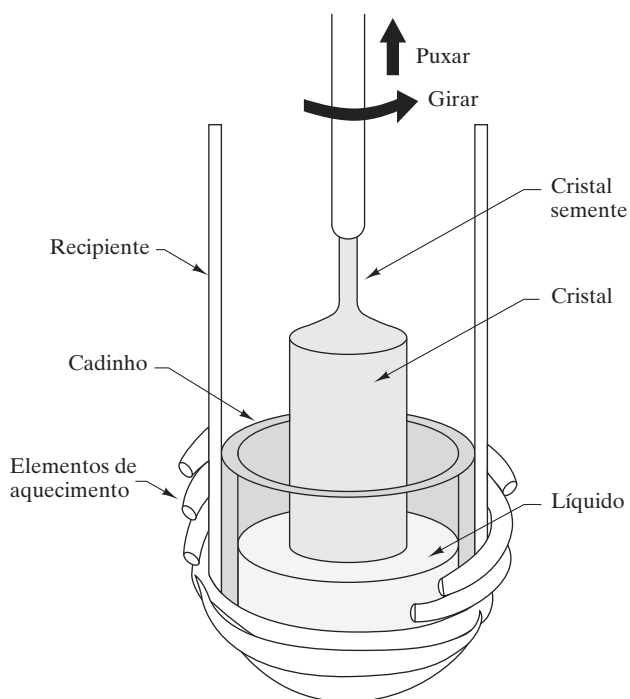
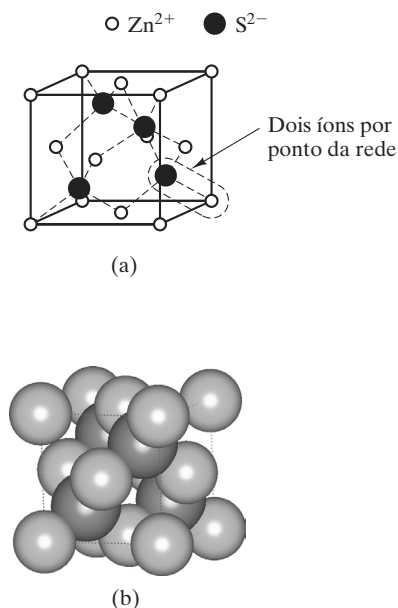
Cortesia da Sematech.

Esquema da produção de monocristais usando a técnica de Czochralski. (De J. W. Mayer e S. S. Lau, Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs, *Nova York: Macmillan Publishing Company, 1990.)*

Estrutura: Tipo blenda de zinco (ZnS)
Rede de Bravais: cfc
Íons/célula unitária: $4Zn^{2+} + 4S^{2-}$
Semicondutores típicos:
GaAs, AlP, InSb (compostos III–V),
ZnS, ZnSe, CdS, HgTe (compostos II–VI)

Figura 3.24 Célula unitária do tipo blenda de zinco (ZnS) mostrando (a) as posições dos íons. Existem dois íons por ponto da rede (observe o exemplo destacado). Compare essa estrutura com a estrutura cúbica do diamante (Figura 3.23a). (b) O empacotamento real dos íons representados como esferas rígidas associados à célula unitária. [Parte (b) por cortesia da Accelrys, Inc.]

Um pequeno agrupamento de elementos adjacentes ao grupo IV A forma compostos semicondutores, que tendem a ser compostos do tipo MX com combinações de átomos que têm uma valência média de 4+. Por exemplo, GaAs combina a valência 3+ do gálio com a valência 5+ do arsênico, e CdS combina a valência 2+ do cádmio com a valência 6+ do enxofre. GaAs e CdS são exemplos de um **composto III-V** e um **composto II-VI**, respectivamente. Muitos desses compostos MX simples cristalizam em uma estrutura bastante relacionada à cúbica do diamante. A Figura 3.24 mostra a **estrutura tipo blenda de zinco** (ZnS),[3] que é basicamente a estrutura cúbica do diamante com íons Zn^{2+} e S^{2-} se alternando nas posições atômicas. Essa é novamente a rede de Bravais cfc, mas com dois íons de cargas opostas, associados a cada local da rede, em vez de dois átomos semelhantes. Existem oito íons (quatro Zn^{2+} e quatro S^{2-}) por célula unitária. Essa estrutura é compartilhada tanto por compostos III-V (por exemplo, GaAs, AlP e InSb) quanto por compostos II–VI (por exemplo, ZnSe, CdS e HgTe).

Dependendo dos detalhes do processo de cristalização, o sulfeto de zinco também se cristaliza em outra estrutura cristalina energeticamente muito próxima à estabilidade da blenda de zinco. Essa alternativa, a **estrutura da wurtzita** (ZnS), mostrada na Figura 3.25, é montada sobre uma rede de Bravais hexagonal com quatro íons (dois Zn^{2+} e dois S^{2-}) por sítio da rede e por célula unitária. Assim como o ZnS, o CdS também pode ser encontrado com essa estrutura, característica do ZnO.

Estrutura: tipo wurtzita (ZnS)
Rede de Bravais: hexagonal
Íons/célula unitária: $2Zn^{2+} + 2S^{2-}$
Semicondutores típicos: ZnS, CdS e ZnO

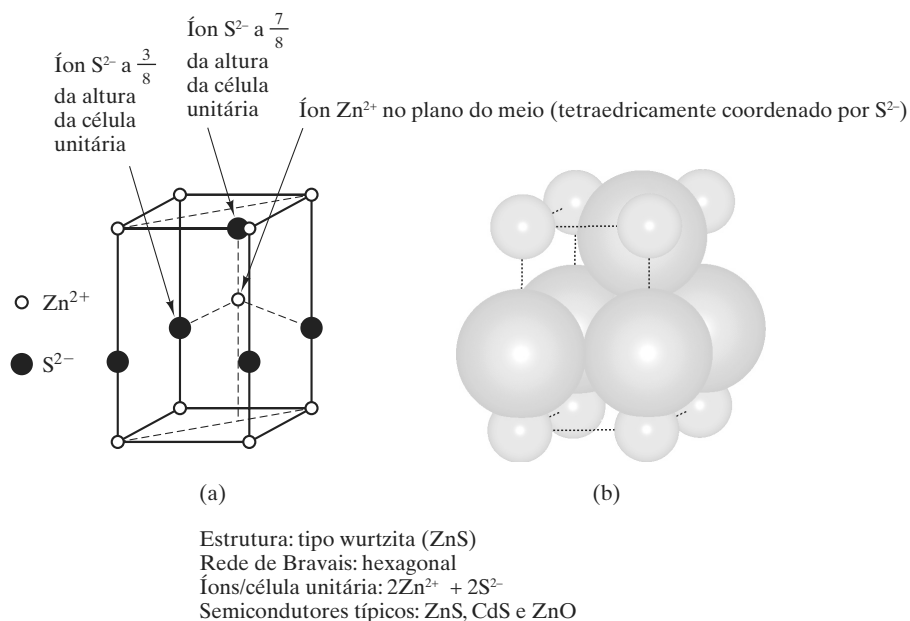



Figura 3.25 Célula unitária da wurtzita (ZnS) mostrando (a) as posições dos íons e (b) os íons representados como esferas rígidas. [Parte (b) por cortesia da Accelrys, Inc.]

[3] Esta estrutura é também conhecida por esfarelita (N. do RT).

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.6

Calcule o FEA para a estrutura cúbica do diamante (Figura 3.23).

SOLUÇÃO

Devido à geometria de ligação tetraédrica da estrutura cúbica do diamante, os átomos se localizam ao longo das diagonais do cubo. A inspeção da Figura 3.23 indica que essa orientação de átomos leva à igualdade

$$2r_{Si} = \frac{1}{4}\text{(diagonal do corpo)} = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

ou

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}}r_{Si}.$$

O volume da célula unitária, então, é

$$V_{\text{célula unitária}} = a^3 = (4{,}62)^3 r_{Si}^3 = 98{,}5 r_{Si}^3.$$

O volume dos oito átomos de Si na célula unitária é

$$V_{\text{átomos}} = 8 \times \frac{4}{3}\pi r_{Si}^3 = 33{,}5 r_{Si}^3,$$

o que gera um fator de empacotamento atômico de

$$\text{FEA} = \frac{33{,}5 r_{Si}^3}{98{,}5 r_{Si}^3} = 0{,}340.$$

Nota: Esse resultado representa uma estrutura muito aberta em comparação com as estruturas altamente compactadas dos metais, descritas na Seção 3.2 (por exemplo, FEA = 0,74 para metais cfc e hc).

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.7

Usando os dados dos apêndices 1 e 2, calcule a densidade do silício.

SOLUÇÃO

Pelo Exemplo de Problema 3.6,

$$V_{\text{célula unitária}} = 98{,}5 r_{Si}^3 = 98{,}5\ (0{,}117\ \text{nm})^3 = 0{,}158\ \text{nm}^3,$$

dando uma densidade de

$$\rho = \frac{8\ \text{átomos}}{0{,}158\ \text{nm}^3} \times \frac{28{,}09\ \text{g}}{6{,}023 \times 10^{23}\ \text{átomos}} \times \left(\frac{10^7\ \text{nm}}{\text{cm}}\right)^3$$

$$= 2{,}36\ \text{g/cm}^3.$$

Quanto aos cálculos anteriores, uma ligeira discrepância entre esse resultado e os dados do Apêndice 1 (por exemplo, ρ_{Si} = 2,33 g/cm³) é o resultado de não ter outro valor significativo com os dados de raio atômico do Apêndice 2.

PROBLEMA PRÁTICO 3.7

No Exemplo de Problema 3.6, encontramos o fator de empacotamento atômico para o silício como sendo muito baixo em comparação ao das estruturas de metais comuns. Comente a relação entre essa característica e a natureza da ligação no silício semicondutor.

PROBLEMA PRÁTICO 3.8

Calcule a densidade do germânio usando dados dos apêndices 1 e 2. (Veja o Exemplo de Problema 3.7.)

3.6 Posições na rede, direções e planos

Existem algumas regras básicas para descrever a geometria em e ao redor de uma célula unitária. Essas regras e as notações associadas são usadas uniformemente pelos cristalógrafos, geólogos, cientistas de materiais e outros que precisam lidar com materiais cristalinos. O que vamos aprender é, então, um vocabulário que nos permite comunicar de forma eficiente sobre a estrutura cristalina. Esse vocabulário será mais útil quando começarmos a lidar com propriedades sensíveis à estrutura, mais adiante no livro.

A Figura 3.26 ilustra a notação para descrever **posições na rede cristalina** expressas como frações ou múltiplos de dimensões da célula unitária. Por exemplo, a posição central do corpo na célula unitária se projeta a meio caminho ao longo de cada uma das três arestas dessa célula e é designada na posição $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$. Um aspecto da natureza da estrutura cristalina é que uma dada posição da rede em uma determinada célula unitária é estruturalmente equivalente à mesma

Figura 3.26 Notação para posições na rede cristalina.

Figura 3.27 Translações na rede conectam posições estruturalmente equivalentes (por exemplo, o centro do corpo) nas diversas células unitárias.

Figura 3.28 Notação para direções na rede. Observe que as direções [*uvw*] paralelas (por exemplo, [111]) compartilham a mesma notação, pois somente a origem é deslocada.

posição em qualquer outra célula unitária da mesma estrutura. Essas posições equivalentes são conectadas por **translações na rede cristalina** consistindo em múltiplos inteiros de parâmetros de rede ao longo de direções paralelas aos eixos cristalográficos (Figura 3.27).

A Figura 3.28 ilustra a notação para descrever **direções na rede cristalina**. Essas direções sempre são expressas como conjuntos de inteiros, que são obtidos identificando-se as *menores posições inteiras* interceptadas pela linha que parte da origem dos eixos cristalográficos. Para distinguir a notação para uma direção daquela de uma posição, os inteiros de direção são delimitados por colchetes. O uso de colchetes é importante e é a designação padrão para direções específicas na rede. Outros símbolos são usados para designar outras características geométricas. Retornando à Figura 3.28, observamos que a linha da origem dos eixos cristalográficos, passando pela posição no centro do corpo $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, pode ser estendida para interceptar a posição 111 do canto da célula unitária. Embora a extensão adicional da linha leve à interceptação de outros conjuntos de inteiros (por exemplo, 222 ou 333), o conjunto 111 é o menor. Como resultado, essa direção é referenciada como [111].

Quando uma direção se move por um eixo negativo, a notação precisa indicar esse movimento. Por exemplo, a barra acima do inteiro final na direção $[11\bar{1}]$ na Figura 3.28 designa que a linha da origem passou pela posição 11-1. Observe que as direções [111] e $[11\bar{1}]$ são estruturalmente muito semelhantes. Ambas são diagonais do corpo através de células unitárias idênticas. Na verdade, se examinarmos todas as diagonais de corpo associadas ao sistema cristalino cúbico, fica aparente que elas são estruturalmente idênticas, diferindo apenas em sua orientação no espaço (Figura 3.29). Em outras palavras, a direção $[11\bar{1}]$ se tornaria a direção [111] se fizéssemos uma escolha diferente de orientações de eixos cristalográficos. Esse conjunto de direções, que são estruturalmente equivalentes, é chamado **família de direções** e é designado pelos sinais ‹ ›. Um exemplo das diagonais de corpo no sistema cúbico é

$$\langle 111\rangle = [111], [\bar{1}11], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\overline{111}], [1\overline{11}], [\bar{1}1\bar{1}], [\overline{11}1]. \qquad (3.1)$$

Em capítulos futuros, especialmente ao lidar com cálculos de propriedades mecânicas, será útil saber o ângulo entre as direções. Em geral, esses ângulos podem ser determinados pela visualização cuidadosa e por cálculos trigonométricos. No sistema cúbico

Figura 3.29 Família de direções, <111>, representando todas as diagonais do corpo para células unitárias adjacentes no sistema cúbico.

Figura 3.30 Notação para planos da rede cristalográfica. (a) O plano (210) ilustra os índices de Miller (*hkl*). (b) Exemplos adicionais.

encontrado com freqüência, o ângulo pode ser determinado pelo cálculo relativamente simples de um produto escalar de dois vetores. Tomando as direções [*uvw*] e [*u'v'w'*] como vetores $\mathbf{D} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ e $\mathbf{D'} = u'\mathbf{a} + v'\mathbf{b} + w'\mathbf{c}$, pode-se determinar o ângulo, δ, entre essas duas direções

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{D'} = |\mathbf{D}||\mathbf{D'}| \cos \delta \tag{3.2}$$

ou

$$\frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{D'}}{|\mathbf{D}||\mathbf{D'}|} = \frac{uu' + vv' + ww'}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\sqrt{(u')^2 + (v')^2 + (w')^2}} \tag{3.3}$$

É importante lembrar que as equações 3.2 e 3.3 se aplicam somente ao sistema cúbico.

Outra quantidade de interesse nos cálculos futuros é a **densidade linear** dos átomos ao longo de determinada direção. Novamente, a técnica geral para esse cálculo é a visualização cuidadosa e o cálculo trigonométrico. Uma abordagem imediata no caso em que os átomos estão uniformemente espaçados ao longo de determinada direção é calcular a distância de repetição, *r*, entre átomos adjacentes. A densidade linear é simplesmente o inverso, r^{-1}. Ao fazer cálculos de densidade linear pela primeira vez, é importante ter em mente que estamos contando apenas os átomos cujos centros se encontram diretamente na linha de direção, e não com qualquer um que possa cruzar essa linha com seu centro deslocado.

A Figura 3.30 ilustra a notação para descrever **planos da rede cristalográfica**. Quanto às direções, esses planos são expressos como um conjunto de números inteiros, conhecidos como **índices de Miller***. A obtenção desses números inteiros é um processo mais elaborado do que foi exigido para as direções. Os números representam o inverso das interceptações axiais. Por exemplo, considere o plano (210) na Figura 3.30a. Assim como os colchetes da notação de direção, os parênteses servem como notação padrão para os planos. O plano (210) intercepta o eixo *a* em $\frac{1}{2}a$, o eixo *b*, em *b*, e é paralelo ao eixo *c* (com efeito, interceptando-o em ∞). Os inversos das interceptações axiais são $1/\frac{1}{2}$, 1/1 e 1/∞, respectivamente. Esses inversos das interceptações dão os inteiros 2, 1 e 0, levando à notação (210). A princípio, o uso desses índices de Miller parece um trabalho extra. Entretanto, na verdade, eles oferecem um sistema de rotulagem eficiente para planos cristalinos e desempenham um papel importante nas equações lidando com medidas de difração (Seção 3.7). A notação geral para os índices de Miller é (*hkl*), e pode ser usada para qualquer um dos sete sistemas cristalinos. Como o sistema hexagonal pode ser representado convenientemente por quatro eixos, um conjunto de quatro dígitos dos **índices de Miller–Bravais** (*hkil*) pode ser definido conforme mostra a Figura 3.31. Como apenas três eixos são necessários para definir a geometria tridimensional de um cristal, um dos inteiros no sistema Miller–Bravais é redundante. Quando um plano cruza qualquer um dos dois eixos no plano

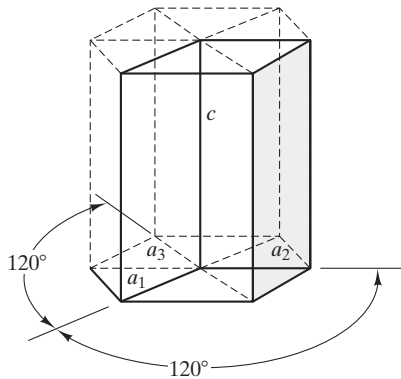
* William Hallowes Miller (1801–1880), cristalógrafo britânico, foi um importante contribuinte, junto com Bravais, para a cristalografia do século XIX. Seu sistema eficiente de rotular os planos cristalográficos foi apenas uma de muitas realizações.

Índices de Miller–Bravais (*hkil*): $\frac{1}{\infty}, \frac{1}{1}, \frac{1}{-1}, \frac{1}{\infty} \rightarrow (01\bar{1}0)$
Note: $h + k = -i$

Figura 3.31 Índices de Miller–Bravais (*hkil*) para o sistema hexagonal.

Figura 3.32 Família de planos, {100}, representando todas as faces das células unitárias no sistema cúbico.

basal na parte inferior da célula unitária (que contém os eixos a_1, a_2 e a_3 na Figura 3.31), a interseção com o terceiro eixo do plano basal é determinada. Como resultado, pode-se mostrar que $h + k = -i$ para qualquer plano no sistema hexagonal, que também permite que qualquer plano do sistema hexagonal seja designado pelos índices de Miller–Bravais (*hkil*) ou pelos índices de Miller (*hkl*). Para o plano mostrado na Figura 3.31, a designação pode ser $(01\bar{1}0)$ ou (010).

Assim como com as direções estruturalmente equivalentes, podemos agrupar planos estruturalmente equivalentes como uma **família de planos** com os índices de Miller ou Miller–Bravais entre chaves, {*hkl*} ou {*hkil*}. A Figura 3.32 ilustra que as faces de uma célula unitária no sistema cúbico são da família {100} com

$$\{100\} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1}). \quad (3.4)$$

Capítulos posteriores exigirão o cálculo de **densidades planares** de átomos (número por unidade de área), semelhantes às densidades lineares mencionadas anteriormente. Assim como as densidades lineares, somente os átomos centrados no plano de interesse são contados.

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.8

Usando o Quadro 3.1, liste as posições dos pontos em uma rede de face centrada para **(a)** a rede de Bravais cfc e **(b)** a rede *ortorrômbica de face centrada* (ofc).

SOLUÇÃO

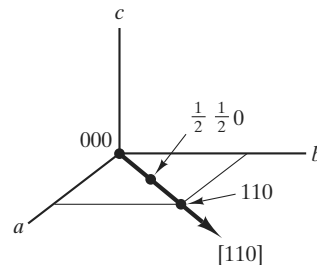
(a) Para as posições centradas na face, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,1$, $\frac{1}{2}\,1\,\frac{1}{2}$, $1\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.

(b) A mesma resposta da parte (a). Os parâmetros de rede não aparecem na notação para as posições na rede.

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.9

Quais pontos da rede se encontram na direção [110] nas células unitárias cfc e ofc do Quadro 3.1?

SOLUÇÃO

Esboçando esse caso, temos

Os pontos de rede são 000, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$ e 110 para qualquer sistema, cfc ou ofc.

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.10

Liste os membros da família de direções <110> no sistema cúbico.

SOLUÇÃO

A família de direções constitui todas as diagonais de face da célula unitária, com duas dessas diagonais em cada face, para um total de 12 membros:

$$\langle 110 \rangle = [110], [1\bar{1}0], [\bar{1}10], [\bar{1}\bar{1}0], [101], [10\bar{1}], [\bar{1}01], [\bar{1}0\bar{1}], [011], [01\bar{1}], [0\bar{1}1], [0\bar{1}\bar{1}].$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.11

Qual é o ângulo entre as direções [110] e [111] no sistema cúbico?

SOLUÇÃO

Pela Equação 3.3,

$$\delta = \arccos \frac{uu' + vv' + ww'}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\sqrt{(u')^2 + (v')^2 + (w')^2}}$$

$$= \arccos \frac{1+1+0}{\sqrt{2}\sqrt{3}}$$

$$= \arccos 0{,}816$$

$$= 35{,}3°.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.12

Identifique as interceptações dos eixos para o plano $(3\bar{1}1)$.

SOLUÇÃO

Para o eixo a, interceptação $= \frac{1}{3}a$; para o eixo b, interceptação $= \frac{1}{-1}b = -b$; e para o eixo c, interceptação $= \frac{1}{1}c = c$.

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.13

Liste os membros da família de planos {110} no sistema cúbico.

SOLUÇÃO

$$\{110\} = (110), (1\bar{1}0), (\bar{1}10), (\bar{1}\bar{1}0), (101), 10\bar{1}), (\bar{1}01),$$
$$(\bar{1}0\bar{1}), (011), (01\bar{1}), (0\bar{1}1), (0\bar{1}\bar{1}).$$

(Compare esta resposta com a do Exemplo de Problema 3.10.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.14

Calcule a densidade linear dos átomos ao longo da direção [111] no **(a)** tungstênio ccc e **(b)** alumínio cfc.

SOLUÇÃO

(a) Para uma estrutura ccc (Figura 3.4), os átomos se tocam ao longo da direção [111] (uma diagonal do corpo). Portanto, a distância repetitiva é igual a um diâmetro atômico. Apanhando os dados do Apêndice 2, descobrimos que a distância de repetição é

$$r = d_{\text{átomo W}} = 2r_{\text{átomo W}}$$
$$= 2(0{,}137 \text{ nm}) = 0{,}274 \text{ nm}.$$

Portanto,

$$r^{-1} = \frac{1}{0{,}274 \text{ nm}} = 3{,}65 \text{ átomos/nm}.$$

(b) Para uma estrutura cfc, somente um átomo é interceptado ao longo da diagonal do corpo de uma célula unitária. Para determinar a extensão da diagonal do corpo, podemos observar que o tamanho da diagonal de uma face é igual a dois diâmetros atômicos (veja a Figura 3.5). Usando os dados do Apêndice 2, temos:

$$\text{tamanho da diagonal da face} = 2d_{\text{átomo Al}}$$
$$= 4r_{\text{átomo Al}} = \sqrt{2a}$$

ou o parâmetro de rede é

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}}_{\text{átomo Al}} \text{ (veja também a Tabela 3.2)}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{2}} (0{,}143 \text{ nm}) = 0{,}404 \text{ nm}.$$

A distância repetitiva é

$$r = \text{tamanho da diagonal do corpo} = \sqrt{3a}$$
$$= \sqrt{3}\,(0{,}404 \text{ nm})$$
$$= 0{,}701 \text{ nm},$$

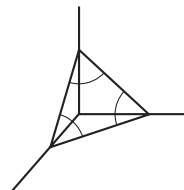
que gera uma densidade linear de

$$r^{-1} = \frac{1}{0{,}701 \text{ nm}} = 1{,}43 \text{ átomos/nm}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.15

Calcule a densidade planar dos átomos no plano (111) do **(a)** tungstênio ccc e **(b)** alumínio cfc.

SOLUÇÃO

(a) Para a estrutura ccc (Figura 3.4), o plano (111) cruza somente com átomos do vértice da célula unitária:

Seguindo os cálculos do Exemplo de Problema 3.14a, temos

$$\sqrt{3a} = 4r_{\text{átomo W}}$$

ou

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} r_{\text{átomo W}} = \frac{4}{\sqrt{3}} (0{,}137 \text{ nm}) = 0{,}316 \text{ nm}.$$

O tamanho da diagonal da face, l, é então

$$l = \sqrt{2}a = \sqrt{2}\,(0{,}316 \text{ nm}) = 0{,}447 \text{ nm}.$$

A área do plano (111) dentro da célula unitária é

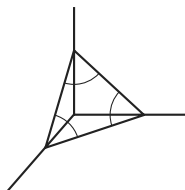
$$A = \frac{1}{2} bh = \frac{1}{2}\,(0{,}447 \text{ nm}) \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \times 0{,}447 \text{nm}\right)$$

$$= 0{,}0867 \text{ nm}^2.$$

Existe $\frac{1}{6}$ átomo (ou seja, $\frac{1}{6}$ da circunferência de um círculo) em cada canto do triângulo eqüilátero formado pelo plano (111) na célula unitária. Portanto,

$$\text{densidade atômica} = \frac{3 \times \frac{1}{6} \text{ átomo}}{A}$$

$$= \frac{0{,}5 \text{ átomo}}{0{,}0867 \text{ nm}^2} = 5{,}77 \frac{\text{átomo}}{\text{nm}^2}$$

(b) Para a estrutura cfc (Figura 3.5), o plano (111) cruza com três átomos nos vértices mais três átomos no centro da face da célula unitária:

Seguindo os cálculos do Exemplo de Problema 3.14b, obtemos o tamanho da diagonal de face

$$l = \sqrt{2}a = \sqrt{2}\,(0{,}404 \text{ nm}) = 0{,}572 \text{ nm}.$$

A área do plano (111) dentro da célula unitária é

$$A = \frac{1}{2} bh = \frac{1}{2}\,(0{,}572 \text{ nm}) \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \times 0{,}572 \text{nm}\right)$$

$$= 0{,}142 \text{ nm}^2.$$

Existem $3 \times \frac{1}{6}$ átomos de canto mais $3 \times \frac{1}{2}$ átomos centrados na face dentro dessa área, gerando

$$\text{densidade atômica} = \frac{3 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{2} \text{ átomos}}{0{,}142 \text{ nm}^2} =$$

$$= \frac{2 \text{ átomos}}{0{,}142 \text{ nm}^2} = 14{,}1 \text{ átomos/nm}^2.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.16

Calcule a densidade linear dos íons na direção [111] do MgO.

SOLUÇÃO

A Figura 3.9 mostra que a diagonal do corpo da célula unitária cruza com um Mg^{2+} e um O^{2-}. Seguindo os cálculos do Exemplo de Problema 3.3, descobrimos que o tamanho da diagonal do corpo é

$$l = \sqrt{3}a = \sqrt{3}\,(0{,}420 \text{ nm}) = 0{,}727 \text{ nm}.$$

As densidades lineares iônicas, então, são

$$\frac{1 \text{ Mg}^{2+}}{0{,}727 \text{ nm}} = 1{,}37 \text{ Mg}^{2+}/\text{nm}$$

e, semelhantemente,

$$1{,}37 \text{ O}^{2-}/\text{nm},$$

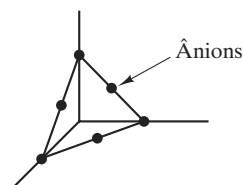
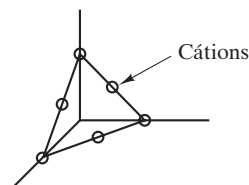
gerando

$$(1{,}37 \text{ Mg}^{2+} + 1{,}37 \text{ O}^{2-})/\text{nm}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.17

Calcule a densidade planar dos íons no plano (111) do MgO.

SOLUÇÃO

Na realidade, existem duas respostas separadas para esse problema. Usando a célula unitária da Figura 3.9, vemos um arranjo comparável a um metal cfc:

No entanto, poderíamos da mesma forma definir uma célula unitária com sua origem na posição de um cátion (em vez de uma posição ocupada por um ânion, como mostra a Figura 3.9). Nesse caso, o plano (111) teria um arranjo comparável de cátions:

De qualquer forma, existem dois íons por 'triângulo' (111). Pelo Exemplo de Problema 3.3, sabemos que $a = 0{,}420$ nm. A extensão de cada lado do triân-

gulo (111) (ou seja, uma diagonal de face da célula unitária) é

$$l = \sqrt{2}a = \sqrt{2}\ (0{,}420\ \text{nm}) = 0{,}594\ \text{nm}.$$

A área planar, então, é

$$A = \frac{1}{2}bh = \frac{1}{2}(0{,}594\ \text{nm})\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\times 0{,}594\ \text{nm}\right) = 0{,}153\ \text{nm}^2,$$

ocasionando

$$\text{densidade iônica} = \frac{2\ \text{íons}}{0{,}153\ \text{nm}^2} = 13{,}1\ \text{nm}^{-2}$$

ou

$$13{,}1(Mg^{2+}\ ou\ O^{2-})/\text{nm}^2.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.18

Calcule a densidade linear dos átomos ao longo da direção [111] no silício.

SOLUÇÃO

Precisamos ter um certo cuidado nesse problema. A inspeção da Figura 3.23 indica que os átomos ao longo da direção [111] (uma diagonal do corpo) não estão espaçados uniformemente. Portanto, os cálculos de r^{-1} do Exemplo de Problema 3.14 não são apropriados.

Referindo-se aos comentários do Exemplo de Problema 3.6, podemos ver que dois átomos são centrados ao longo de uma determinada diagonal do corpo (por exemplo, $\frac{1}{2}$ átomo em 000, 1 átomo em $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{2}$ átomo em 111). Se considerarmos o tamanho da diagonal do corpo em uma célula unitária como l,

$$2r_{Si} = \frac{1}{4}l$$

ou

$$l = 8r_{Si}.$$

Pelo Apêndice 2,

$$l = 8(0{,}117\ \text{nm}) = 0{,}936\ \text{nm}.$$

Portanto, a densidade linear é

$$\text{densidade linear} = \frac{2\ \text{átomos}}{0{,}936\ \text{nm}} = 2{,}14\ \frac{\text{átomos}}{\text{nm}}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.19

Calcule a densidade planar dos átomos no plano (111) do silício.

SOLUÇÃO

A observação de perto da Figura 3.23 mostra que os quatro átomos interiores na estrutura cúbica do diamante não se encontram no plano (111). O resultado é que o arranjo de átomos nesse plano é precisamente o da estrutura cfc metálica (veja o Exemplo de Problema 3.15b). Logicamente, os átomos ao longo das direções tipo [110] na estrutura cúbica do diamante não se tocam como nos metais cfc.

Conforme calculado no Exemplo de Problema 3.15b, existem dois átomos no triângulo equilátero cercado pelos lados de tamanho $\sqrt{2}a$. De acordo com o Exemplo de Problema 3.6 e com o Apêndice 2, vemos que

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}}(0{,}117\ \text{nm}) = 0{,}540\ \text{nm}$$

e

$$\sqrt{2}a = 0{,}764\ \text{nm},$$

gerando uma área do triângulo de

$$A = \frac{1}{2}bh = \frac{1}{2}(0{,}764\ \text{nm})\left(\frac{\sqrt{3}}{2}0{,}764\ \text{nm}\right)$$

$$= 0{,}253\ \text{nm}^2$$

e uma densidade planar de

$$\frac{2\ \text{átomos}}{0{,}253\ \text{nm}^2} = 7{,}91\frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}$$

PROBLEMA PRÁTICO 3.9

A partir do Quadro 3.1, liste as posições dos pontos de rede no centro do corpo para **(a)** a rede de Bravais ccc, **(b)** a rede tetragonal de corpo centrado e **(c)** a rede ortorrômbica de corpo centrado. (Veja o Exemplo de Problema 3.8.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.10

Use um esboço para determinar quais pontos da rede se encontram ao longo da direção [111] nas células unitárias **(a)** bcc, **(b)** tetragonais de corpo centrado e **(c)** ortorrômbica de corpo centrado do Quadro 3.1. (Veja o Exemplo de Problema 3.9.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.11

Esboce os 12 membros da família <110> determinada no Exemplo de Problema 3.10. (Você poderá usar mais de um esboço.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.12

(a) Determine a família <100> de direções no sistema cúbico, e **(b)** esboce os membros dessa família. (Veja o Exemplo de Problema 3.10 e o Problema prático 3.11.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.13

Calcule os ângulos entre as direções **(a)** [100] e [110] e **(b)** as direções [100] e [111] no sistema cúbico. (Veja o Exemplo de Problema 3.11.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.14

Esboce o plano $(3\bar{1}1)$ e suas interceptações. (Veja o Exemplo de Problema 3.12 e a Figura 3.30.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.15

Esboce os 12 membros da família {110} determinada no Exemplo de Problema 3.13. (Para simplificar as coisas, você provavelmente desejará usar mais de um esboço.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.16

Calcule a densidade linear dos átomos ao longo da direção [111] no **(a)** ferro ccc e **(b)** níquel cfc. (Veja o Exemplo de Problema 3.14.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.17

Calcule a densidade planar dos átomos no plano (111) do **(a)** ferro ccc e **(b)** níquel cfc. (Veja o Exemplo de Problema 3.15.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.18

Calcule a densidade linear dos íons ao longo da direção [111] para o CaO. (Veja o Exemplo de Problema 3.16.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.19

Calcule a densidade planar dos íons no plano (111) para o CaO. (Veja o Exemplo de Problema 3.17.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.20

Encontre a densidade linear dos átomos ao longo da direção [111] para o germânio. (Veja o Exemplo de Problema 3.18.)

PROBLEMA PRÁTICO 3.21

Encontre a densidade planar dos átomos no plano (111) para o germânio. (Veja o Exemplo de Problema 3.19.)

3.7 Difração de raios X

Este capítulo introduziu uma grande variedade de estruturas cristalinas. Agora, terminamos com uma breve descrição da **difração de raios X**, uma ferramenta experimental poderosa.

Existem muitas maneiras de se usar a difração de raios X para medir a estrutura cristalina dos materiais da engenharia. Ela pode ser usada para determinar a estrutura de um novo material, ou a estrutura conhecida de um material comum pode ser usada como fonte de identificação química.

A **difração** é o resultado de radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Por exemplo, ranhuras paralelas espaçadas repetidamente com cerca de 1 μm de separação causam difração de luz visível (radiação eletromagnética com um comprimento de onda menor que 1 μm). Essa *grade de difração* faz com que a luz seja espalhada com uma intensidade forte em algumas direções específicas (Figura 3.33). A direção exata do espalhamento observado é uma função do espaçamento exato entre as ranhuras da grade de difração, em relação ao comprimento de onda da luz incidente. O Apêndice 2 mostra que os tamanhos de átomos e íons são da ordem de 0,1 nm, de modo que podemos pensar nas estruturas cristalinas como redes de difração em uma escala subnanométrica. Como vemos na Figura 3.34, a parte do espectro eletromagnético com um comprimento de onda nesse intervalo é a **radiação X** (em comparação com o intervalo de 1.000 nm para o comprimento de onda da luz visível). Como resultado, a difração de raios X é capaz de caracterizar a estrutura cristalina.

Para os raios X, os átomos são os centros de espalhamento. O mecanismo específico de espalhamento é a interação de um fóton de radiação eletromagnética com um elétron orbital no átomo. Um cristal

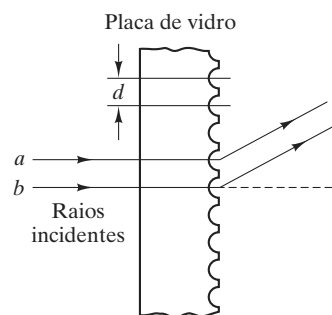



Figura 3.33 Grade de difração para a luz visível. As ranhuras na placa de vidro servem como centros de difusão de luz. (De D. Halliday e R. Resnick, *Physics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.)

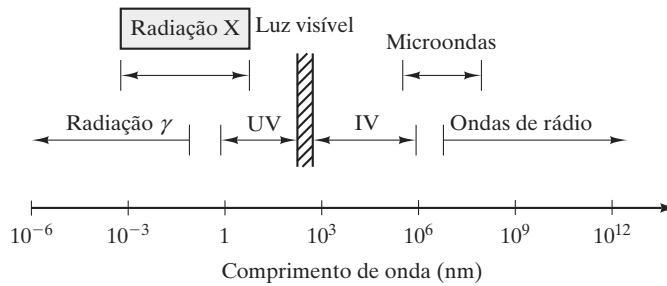



Figura 3.34 Espectro da radiação eletromagnética. A radiação X representa aquela porção com comprimentos de onda em torno de 0,1 nm.

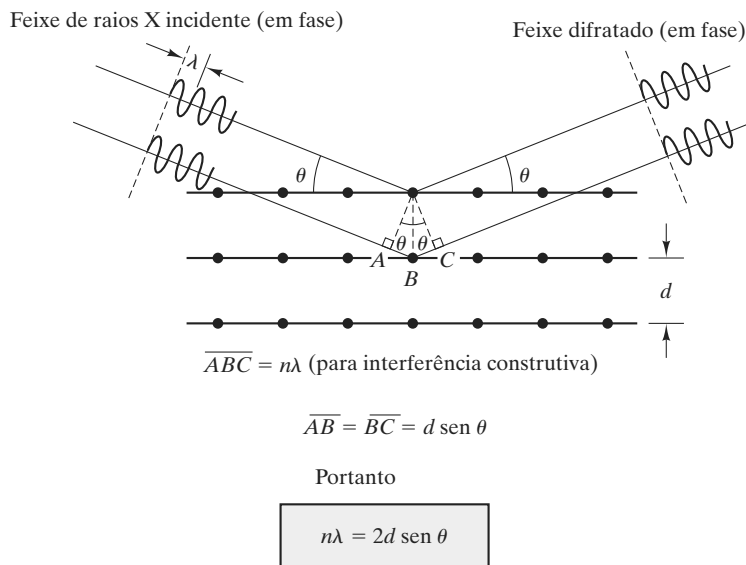



Figura 3.35 Geometria para difração da radiação X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional. A lei de Bragg ($n\lambda = 2d$ sen θ) descreve a condição de difração.

atua como uma grade de difração tridimensional. O empilhamento repetitivo de planos cristalinos tem a mesma função das linhas paralelas na Figura 3.33. Para uma rede cristalina simples, a condição para difração aparece na Figura 3.35. Para que haja difração, os feixes de raios X espalhados por planos cristalinos adjacentes precisam estar em fase. Caso contrário, ocorre interferência destrutiva de ondas e basicamente nenhuma intensidade espalhada é observada. Na geometria precisa para interferência construtiva (ondas espalhadas em fase), a diferença de caminho entre os feixes de raios X adjacentes é algum número inteiro (n) de comprimentos de onda da radiação (λ). A relação que demonstra essa condição é a **equação de Bragg***

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta, \quad (3.5)$$

onde d é o espaçamento entre planos cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de espalhamento conforme definido na Figura 3.35. O ângulo θ normalmente é conhecido como **ângulo de Bragg**, e o 2θ é conhecido como **ângulo de difração**, pois é o ângulo medido experimentalmente (Figura 3.36).

A magnitude do **espaçamento interplanar** (d na Equação 3.5) é uma função direta dos índices de Miller para o plano. Para um sistema cúbico, a relação é muito simples. O espaçamento entre planos hkl adjacentes é

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.6)$$

* William Henry Bragg (1862–1942) e William Lawrence Bragg (1890–1971), físicos ingleses, foram uma equipe genial de pai e filho, e os primeiros a demonstrar o poder da Equação 3.5 usando difração de raios X para determinar as estruturas cristalinas de vários haletos alcalinos, como o NaCl. Desde esse feito, em 1912, as estruturas cristalinas de mais de 80.000 materiais foram catalogadas.

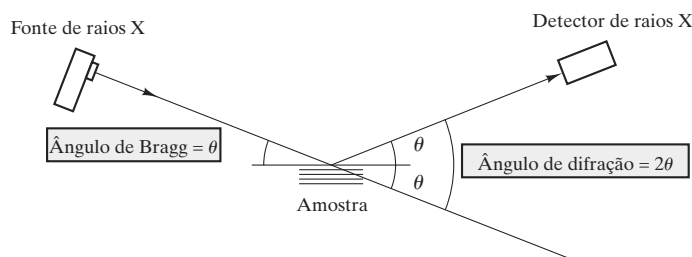



Figura 3.36 Relação entre o ângulo de Bragg (θ) e o ângulo de difração medido experimentalmente (2θ).

onde a é o parâmetro de rede (tamanho da aresta da célula unitária). Para formas de célula unitária mais complexas, a relação é mais complicada. Para um *sistema hexagonal*,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a^2 / c^2)}}, \qquad (3.7)$$

onde a e c são os parâmetros de rede.

A **lei de Bragg** (Equação 3.5) é uma condição necessária, porém insuficiente, para a difração. Ela define a condição de difração para **células unitárias primitivas**; ou seja, aquelas redes de Bravais com sítios apenas nos vértices da célula unitária, como a cúbica e a tetragonal simples. As estruturas cristalinas com **células unitárias não-primitivas** possuem átomos em locais adicionais da rede, localizados ao longo de uma aresta, dentro de uma face ou no interior da célula unitária. Os centros de difração extras podem ocasionar difração fora de fase em certos ângulos de Bragg.

O resultado é que parte da difração prevista pela Equação 3.5 não ocorre. Um exemplo desse efeito é dado na Tabela 3.3, que oferece as **regras de reflexão** para as estruturas de metais comuns. Essas regras mostram quais conjuntos de índices de Miller não produzem difração conforme prevista pela lei de Bragg. Lembre-se de que *reflexão* aqui é um termo casual em que a difração, ao contrário da reflexão real, está sendo descrita.

A Figura 3.37 mostra um padrão de difração de raios X para um monocristal de MgO. Cada ponto no filme é uma solução para a Lei de Bragg e representa a

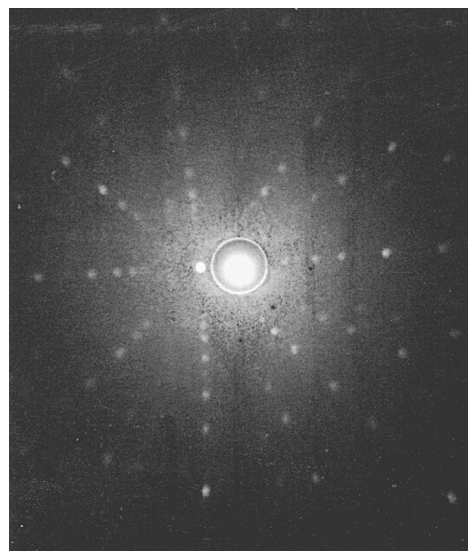



Figura 3.37 Padrão de difração de um monocristal de MgO (com a estrutura do NaCl da Figura 3.9). Cada ponto no filme representa a difração do feixe de raios X por um plano cristalino (*hkl*).

Tabela 3.3 Regras de reflexão da difração de raios X para as estruturas de metais comuns

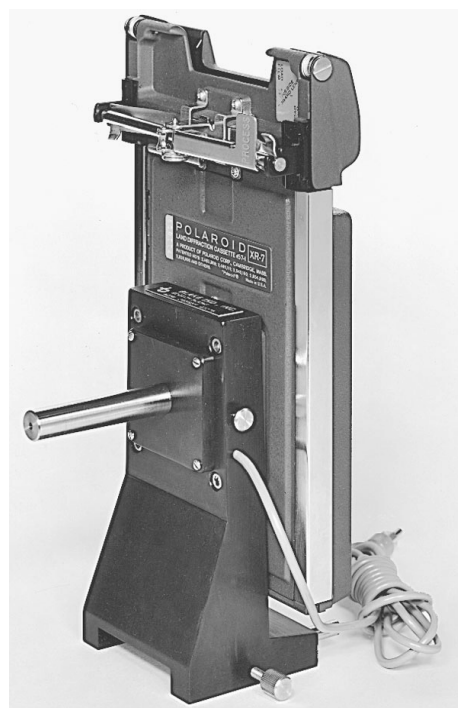
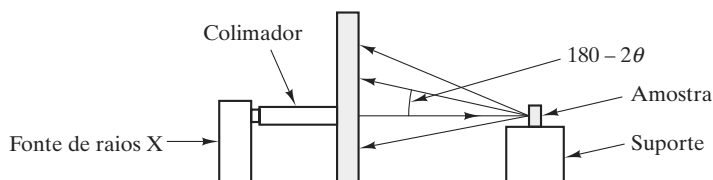
Estrutura cristalina	Difração não ocorre quando	Difração ocorre quando
Cúbica de corpo centrado (ccc)	$h + k + l$ = número ímpar	$h + k + l$ = número par
Cúbica de face centrada (cfc)	h, k, l misto (ou seja, números pares e ímpares)	h, k, l não mistos (ou seja, são todos números pares ou números ímpares)
Hexagonal compacta (hc)	$(h + 2k) = 3n$, l ímpar (n é um inteiro)	Todos os outros casos

(a)

(b)

Figura 3.38 (a) Câmera de difração de monocristais (ou câmera de Laue). (Cortesia da Blake Industries, Inc.) (b) Esquema do experimento.

difração de um feixe de raios X (com um comprimento de onda, λ) a partir de um plano cristalino (*hkl*) orientado em um ângulo (θ). Uma grande faixa de comprimentos de onda da radiação X é usada para fornecer condições de difração para as muitas orientações de planos cristalográficos na amostra monocristalina. Esse experimento é feito em uma **câmera de Laue***, como mostra a Figura 3.38. Esse método é usado na indústria eletrônica para determinar a orientação de monocristais de modo que possam ser fatiados ao longo de certos planos cristalinos desejados.

Um padrão de difração para uma amostra de alumínio em pó aparece na Figura 3.39. Cada pico representa uma solução para a lei de Bragg. Como o pó consiste em muitos grãos cristalinos pequenos orientados aleatoriamente, um único comprimento de onda de

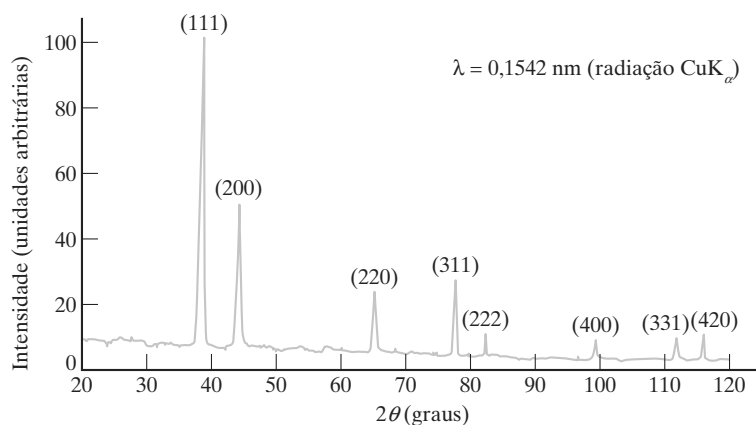



Figura 3.39 Padrão de difração do alumínio em pó. Cada pico (no gráfico da intensidade dos raios X em função do ângulo de difração, 2θ) representa a difração do feixe de raios X por um conjunto de planos cristalinos paralelos (*hkl*) em várias partículas de pó.

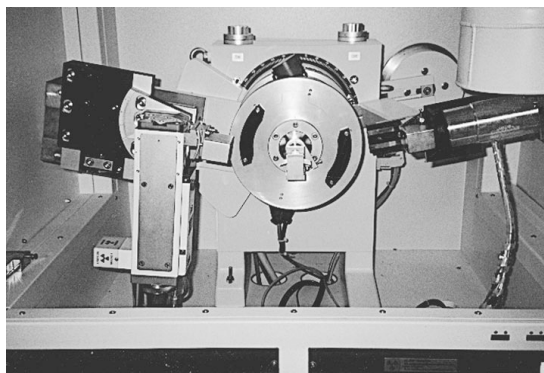
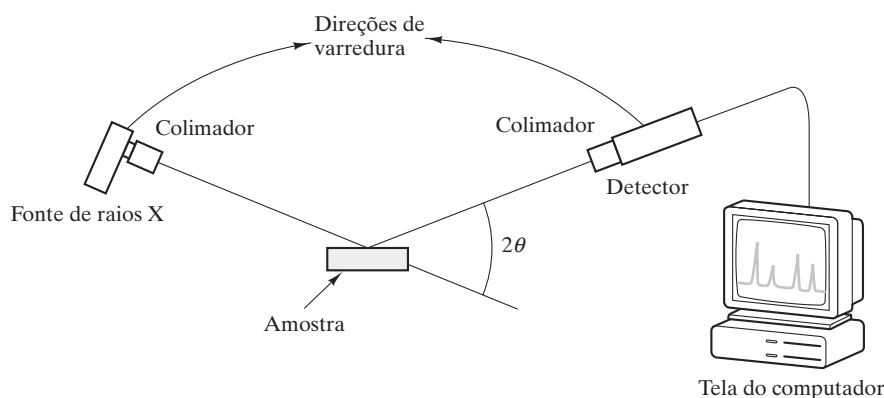
* Max von Laue (1879–1960), físico alemão, sugeriu corretamente que os átomos em um cristal seriam uma grade de difração para raios X. Em 1912, ele verificou experimentalmente esse fato usando um monocristal de sulfato de cobre e, com isso, estabeleceu a base para as primeiras determinações estruturais pelos Braggs.

(a)

(b)

Figura 3.40 (a) Um difratômetro de raios X. (Cortesia da Scintag, Inc.) (b) Um esquema do experimento.

radiação é usado para manter o número de picos de difração em um padrão pequeno e operacional. O experimento é feito em um **difratômetro** (Figura 3.40), um sistema de varredura eletromecânico. A intensidade do feixe difratado é monitorada eletronicamente por um detector de radiação com varredura mecanicamente controlada. *Padrões de pó*, como aqueles mostrados na Figura 3.39, são usados rotineiramente pelos engenheiros de materiais para comparação contra uma grande coleção de padrões de difração conhecidos.* A comparação de um padrão de difração experimental, como aquele mostrado na Figura 3.39, com o banco de dados de padrões de difração conhecidos pode ser feita em alguns segundos com um programa de computador do tipo 'buscar/combinar', uma parte dos difratômetros modernos, como aquele mostrado na Figura 3.40. A relação única entre esses padrões e as estruturas cristalinas fornece uma ferramenta poderosa para a identificação química dos pós e materiais policristalinos. (A estrutura típica do grão policristalino foi mostrada na Figura 1.20 e será discutida com detalhes na Seção 4.4.)

O procedimento típico para analisar os padrões de difração das amostras de pó ou sólidos policristalinos envolve o uso de $n = 1$ na Equação 3.5. Esse uso é justificado pelo fato de a difração de ordem n de qualquer plano (hkl) ocorrer em um ângulo idêntico à difração de primeira ordem do plano ($nh\ nk\ nl$) [que, a propósito, é paralelo a (hkl)]. Como resultado, podemos usar uma versão ainda mais simples da lei de Bragg para a difração do pó:

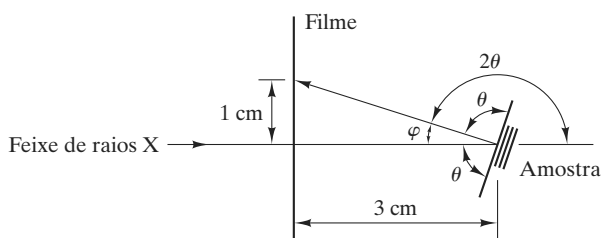
$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta. \tag{3.8}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.20

(a) Um ponto de difração (111) a partir de um monocristal de MgO é produzido com uma câmera de Laue. Ele ocorre a 1 cm do centro do filme. Calcule o ângulo de difração (2θ) e o ângulo de Bragg (θ). Suponha que a amostra esteja a 3 cm do filme. **(b)** Calcule o comprimento de onda dos raios X (λ) que produziria difração de primeira, segunda e terceira ordens (ou seja, $n = 1, 2$ e 3).

* *Powder Diffraction File*, mais de 80.000 padrões de difração de pó catalogados pelo ICDD (Centro Internacional para Dados de Difração), Newtown Square, PA.

SOLUÇÃO

(a) A geometria é

Pela inspeção,

$$\varphi = \text{arc tan}\left(\frac{1\text{ cm}}{3\text{ cm}}\right) = 18{,}4°$$

e

$$2\theta = 180° - \varphi = 180° - 18{,}4° = 161{,}6°,$$

ou

$$\theta = 80{,}8°.$$

(b) Obter λ exige a lei de Bragg (Equação 3.5),

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

ou

$$\lambda = \frac{2d}{n}\text{sen } \theta.$$

Para obter d, podemos usar a Equação 3.6 e o valor para a calculado no Exemplo de Problema 3.3:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} = \frac{0{,}420\text{ nm}}{\sqrt{1+1+1}} = \frac{0{,}420\text{ nm}}{\sqrt{3}}$$

$$= 0{,}242\text{ nm}.$$

Substituindo para obter λ para $n = 1$, obtemos o seguinte. Para $n = 1$,

$$\lambda_{n=1} = 2(0{,}242\text{ nm})\text{ sen } 80{,}8° = 0{,}479\text{ nm}.$$

Para $n = 2$,

$$\lambda_{n=2} = \frac{2(0{,}242\text{ nm})\text{sen } 80{,}8°}{2} = 0{,}239\text{ nm}.$$

Para $n = 3$,

$$\lambda_{n=3} = \frac{2(0{,}242\text{ nm})\text{sen } 80{,}8°}{3} = 0{,}160\text{ nm}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 3.21

Usando a lei de Bragg, calcule os ângulos de difração (2θ) para os três primeiros picos no padrão do alumínio em pó da Figura 3.39.

SOLUÇÃO

A Figura 3.39 indica que os três primeiros picos (ou seja, os ângulos mais baixos) são para (111), (200) e (220). Pelo Exemplo de Problema 3.14b, observamos que $a = 0{,}404$ nm. Portanto, a Equação 3.6 gera

$$d_{111} = \frac{0{,}404\text{ nm}}{\sqrt{1+1+1}} = \frac{0{,}404\text{ nm}}{\sqrt{3}} = 0{,}234\text{nm},$$

$$d_{200} = \frac{0{,}404\text{ nm}}{\sqrt{2^2+0+0}} = \frac{0{,}404\text{ nm}}{2} = 0{,}202\text{ nm, e}$$

$$d_{220} = \frac{0{,}404\text{ nm}}{\sqrt{2^2+2^2+0}} = \frac{0{,}404\text{ nm}}{\sqrt{8}} = 0{,}143\text{ nm}.$$

Observando que $\lambda = 0{,}1542$ nm na Figura 3.39, a Equação 3.8 gera

$$\theta = \text{arcsen } \frac{\lambda}{2d}$$

ou

$$\theta_{111} = \text{arcsen } \frac{0{,}1542\text{ nm}}{2 \times 0{,}234\text{ nm}} = 19{,}2°$$

$$\text{ou } (2\theta)_{111} = 38{,}5°,$$

$$\theta_{200} = \text{arcsen } \frac{0{,}1542\text{ nm}}{2 \times 0{,}202\text{ nm}} = 22{,}4°$$

$$\text{ou } (2\theta)_{200} = 44{,}9°,$$

$$\theta_{220} = \text{arcsen } \frac{0{,}1542\text{ nm}}{2 \times 0{,}143\text{ nm}} = 32{,}6°$$

$$\text{ou } (2\theta)_{220} = 65{,}3°.$$

PROBLEMA PRÁTICO 3.22

No Exemplo de Problema 3.20, caracterizamos a geometria para a difração por planos (111) no MgO. Suponha que o cristal seja inclinado ligeiramente de modo que o ponto da difração (111) seja deslocado para uma posição 0,5 cm do centro do filme. Que comprimento de onda (λ) produziria a difração de primeira ordem nesse caso?

PROBLEMA PRÁTICO 3.23

Os ângulos de difração para os três primeiros picos da Figura 3.39 são calculados no Exemplo de Problema 3.21. Calcule os ângulos de difração para o restante dos picos na Figura 3.39.

RESUMO

A maioria dos materiais usados pelos engenheiros são de natureza cristalina; ou seja, sua estrutura em escala atômica é regular e repetitiva. Essa regularidade permite que a estrutura seja definida em termos de uma unidade estrutural fundamental, a célula unitária. Existem sete sistemas cristalográficos, que correspondem às possíveis formas das células unitárias. Com base nesses sistemas cristalinos, existem 14 redes de Bravais que representam os arranjos de pontos possíveis no espaço tridimensional. Essas redes são os 'esqueletos' sobre os quais é baseado o grande número de estruturas atômicas cristalinas.

Existem três estruturas cristalinas principais observadas para os metais comuns: a cúbica de corpo centrado (ccc), a cúbica de face centrada (cfc) e a hexagonal compacta (hc). Estas são estruturas relativamente simples, com as formas cfc e hc representando a eficiência ideal no empacotamento de esferas de mesmo tamanho (por exemplo, átomos de metal). As estruturas cfc e hc diferem apenas no padrão de empilhamento dos planos atômicos compactos.

Quimicamente mais complexos que os metais, os compostos cerâmicos exibem uma grande variedade de estruturas cristalinas. Alguns, como a estrutura do NaCl, são semelhantes às estruturas metálicas mais simples compartilhando uma rede de Bravais comum, mas com mais de um íon associado a cada ponto da rede. A sílica, SiO_2, e os silicatos exibem uma grande variedade de arranjos relativamente complexos de tetraedros de sílica (SiO_4^{4-}). Neste capítulo, várias estruturas cerâmicas representativas são exibidas, incluindo algumas das cerâmicas eletrônicas e magnéticas importantes.

Polímeros são caracterizados por estruturas poliméricas de cadeia longa. O modo elaborado como essas cadeias precisam ser dobradas para formar um padrão repetitivo produz dois efeitos: (1) as estruturas cristalinas resultantes são relativamente complexas, e (2) a maioria dos polímeros comerciais é parcialmente cristalina. As estruturas da célula unitária do polietileno e do náilon 66 são ilustradas neste capítulo.

Monocristais de alta qualidade são uma parte importante da tecnologia dos *semicondutores*, possível em grande parte porque a maioria deles pode ser produzida em algumas poucas estruturas cristalinas relativamente simples. Os *semicondutores* elementares, como o silício, possuem uma estrutura cúbica do diamante, uma modificação da rede de Bravais cfc com dois átomos associados a cada ponto da rede. Muitos semicondutores compostos são encontrados em uma estrutura bastante próxima à do tipo blenda de zinco (ZnS), em que as posições atômicas da estrutura cúbica do diamante são mantidas, mas com os íons Zn^{2+} e S^{2-} se alternando nesses sítios. Alguns compostos semicondutores são encontrados na estrutura energeticamente semelhante, porém ligeiramente mais complexa, da wurtzita (ZnS).

Existem métodos-padrão para descrever a geometria das estruturas cristalinas. Esses métodos oferecem uma notação eficiente e sistemática para posições, direções e planos na rede cristalina.

A difração de raio X é a ferramenta experimental padrão para analisar estruturas cristalinas. O arranjo atômico regular dos cristais serve como uma grade de difração subnanométrica para a *radiação X* (com um comprimento de onda subnanométrico). O uso da lei de Bragg em conjunto com as regras de reflexão permite uma medição precisa dos espaçamentos interplanares na estrutura cristalina. Materiais monocristalinos e policristalinos (ou em pó) podem ser analisados dessa maneira.

PRINCIPAIS TERMOS

Difração
ângulo de Bragg (70)
ângulo de difração (70)
câmera de Laue (72)
células unitárias não-primitivas (71)
células unitárias primitivas (71)
difração (69)
difração de raios X (69)
difratômetro (73)
equação de Bragg (70)
espaçamento interplanar (70)
lei de Bragg (71)
radiação X (69)
regras de reflexão (71)

Estruturas
bola de bucky (56)
buckminsterfullerene (56)
caulinita (55)
cloreto de césio (50)
cloreto de sódio (50)
coríndon (53)
cristobalita (52)
cúbica compacta (48)
cúbica de corpo centrado (47)
cúbica de face centrada (47)
cúbica do diamante (59)
espinélio (54)
fluorita (50)
fullereno (56)
hexagonal compacta (48)
inversa à do espinélio (54)
náilon 66 (58)
perovskita (54)
polietileno (58)
sílica (52)
tipo blenda de zinco (61)
tubo de bucky (55)
wurtzita (61)

Geral
célula unitária (44)
compostos III–V (61)
compostos II–VI (61)
constante de rede (44)
densidade linear (64)

REFERÊNCIAS

Barrett, CS; Massalski, TB. *Structure of Metals*, 3. ed. revisada. Nova York: Pergamon Press, 1980. Esse texto inclui uma cobertura abrangente das técnicas de difração de raios X.

Chiang, Y; Birnie III, DP; Kingery, WD. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

Cullity, BD; Stock, SR. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. Uma revisão recente de um texto clássico e uma discussão especialmente clara dos princípios e aplicações da difração de raios X.

Accelrys, Inc. Estruturas cristalinas geradas por computador para uma grande variedade de materiais, disponíveis em CD-ROM para exibição em estações de trabalho gráficas. Atualizado anualmente.

Williams, DJ. *Polymer Science and Engineering*, Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1971.

Wyckoff, RWG. (ed.). *Crystal Structures*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., vols. 1–5 e 6, partes 1 e 2, 1963–1971. Uma coleção enciclopédica dos dados de estruturas cristalinas.

PROBLEMAS

Seção 3.1 • Sete sistemas e 14 redes

3.1. Por que o hexágono simples não é uma rede de pontos bidimensional?

3.2. Qual seria uma rede de pontos bidimensional equivalente para o hexágono de base centrada?

3.3. Por que não existe rede cúbica de base centrada no Quadro 3.1? (Use um esboço para responder.)

•3.4. **(a)** Qual rede de pontos bidimensional corresponde à cerâmica cristalina ilustrada na Figura 1.8a? **(b)** Esboce a célula unitária.

3.5. Sob quais condições o sistema triclínico se reduz ao sistema hexagonal?

3.6. Sob quais condições o sistema monoclínico se reduz ao sistema ortorrômbico?

Seção 3.2 • Estruturas metálicas

3.7. Calcule a densidade do Mg, um metal hc. (Observe o Problema 3.11 para a razão *c/a* ideal.)

3.8. Calcule o FEA de 0,68 para a estrutura de metal ccc.

3.9. Calcule o FEA de 0,74 para os metais cfc.

3.10. Calcule o FEA de 0,74 para os metais hc.

3.11. **(a)** Mostre que a razão *c/a* (altura da célula unitária dividida por seu tamanho de aresta) é 1,633 para a estrutura hc ideal. **(b)** Comente o fato de que os metais hc reais exibem razões *c/a* variando de 1,58 (para o Be) até 1,89 (para o Cd).

Seção 3.3 • Estruturas cerâmicas

3.12. Calcule o FEI para o UO_2, que tem a estrutura do CaF_2 (Figura 3.10).

3.13. Na Seção 3.3, atribuiu-se à natureza aberta da estrutura do CaF_2 a capacidade do UO_2 de absorver átomos do gás He e, portanto, de resistir à inchação. Confirme que um átomo de He (diâmetro $\approx$ 0,2 nm) pode caber no centro da célula unitária do UO_2 (veja a estrutura do CaF_2 na Figura 3.10).

3.14. Calcule o FEI para o $CaTiO_3$ (Figura 3.14).

3.15. Mostre que a célula unitária na Figura 3.16 gera a fórmula química $2(OH)_4Al_2\,Si_2O_5$.

3.16. Calcule a densidade do UO_2.

3.17. Calcule a densidade do $CaTiO_3$.

•3.18. **(a)** Derive uma relação geral entre o FEI da estrutura tipo NaCl e a razão de raios (*r/R*). **(b)** Sobre qual intervalo *r/R* essa relação é razoável?

•**3.19.** Calcule o FEI para a cristobalita (Figura 3.11).

•**3.20.** Calcule o FEI para o coríndon (Figura 3.13).

Seção 3.4 • Estruturas poliméricas

3.21. Calcule a energia de reação envolvida na formação de uma única célula unitária de polietileno.

3.22. Quantas células unitárias estão contidas na espessura de uma plaqueta de 10 nm de polietileno (Figura 3.21)?

3.23. Calcule o FEA para o polietileno.

Seção 3.5 • Estruturas semicondutoras

3.24. Calcule o FEI para a estrutura blenda de zinco (Figura 3.24).

3.25. Calcule a densidade da blenda de zinco usando dados dos apêndices 1 e 2.

•**3.26.** **(a)** Derive uma relação geral entre o FEI da estrutura blenda de zinco e a razão de raios (r/R). **(b)** Qual é a principal limitação dos cálculos de FEI para esses semicondutores compostos?

•**3.27.** Calcule a densidade da wurtzita (Figura 3.25) usando dados dos apêndices 1 e 2.

Seção 3.6 • Posições na rede, direções e planos

3.28. **(a)** Esboce, em uma célula unitária cúbica, as direções [111] e [112]. **(b)** Use cálculos trigonométricos para determinar o ângulo entre essas duas direções. **(c)** Use a Equação 3.3 para determinar o ângulo entre essas duas direções.

3.29. Liste as posições dos pontos da rede para os vértices da célula unitária na **(a)** rede ortorrômbica de base centrada e **(b)** rede triclínica.

3.30. **(a)** Esboce, em uma célula unitária cúbica, as direções [100] e [210]. **(b)** Use cálculos trigonométricos para determinar o ângulo entre essas direções. **(c)** Use a Equação 3.3 para determinar esse ângulo.

3.31. Liste as posições dos pontos no centro do corpo e no centro da base para **(a)** a rede ortorrômbica de corpo centrado e **(b)** a rede monoclínica de base centrada, respectivamente.

•**3.32.** Que poliedro é formado pela 'conexão dos pontos' entre um átomo no vértice da rede cfc e as posições nos centros de três faces adjacentes? Ilustre sua resposta com um esboço.

•**3.33.** Repita o Problema 3.32 para as seis posições nos centros das faces na superfície da célula unitária cfc.

3.34. Que direção [hkl] conecta as posições centradas nas faces adjacentes $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$ e $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$? Ilustre sua resposta com um esboço.

3.35. Uma regra prática útil para o sistema cúbico é que determinada direção [hkl] é a normal para o plano (hkl). Usando essa regra e a Equação 3.3, determine quais membros da família <110> de direções se encontram dentro do plano (111). (*Dica:* O produto escalar de dois vetores perpendiculares é zero.)

3.36. Que membros da família <111> de direções se encontram no plano (110)? (Veja os comentários no Problema 3.35.)

3.37. Repita o Problema 3.35 para o plano $(\bar{1}11)$.

3.38. Repita o Problema 3.35 para o plano $(11\bar{1})$.

3.39. Repita o Problema 3.36 para o plano (101).

3.40. Repita o Problema 3.36 para o plano $(10\bar{1})$.

3.41. Repita o Problema 3.36 para o plano $(\bar{1}01)$.

3.42. Esboce o plano basal para a célula unitária hexagonal que tem os índices de Miller–Bravais (0001) (veja a Figura 3.31).

3.43. Liste os membros da família de planos prismáticos para a célula unitária hexagonal $\{01\bar{1}0\}$ (veja a Figura 3.31).

3.44. O sistema de notação de quatro dígitos (índices de Miller–Bravais), introduzido para planos no sistema hexagonal, também pode ser usado para descrever direções cristalinas. Em uma célula unitária hexagonal, esboce **(a)** a direção [0001], e **(b)** a direção $[11\bar{2}0]$.

3.45. A família de direções descrita no Problema prático 3.12 contém seis membros. O tamanho dessa família será diminuído para células unitárias não cúbicas. Liste os membros da família ‹100› para **(a)** o sistema tetragonal e **(b)** o sistema ortorrômbico.

3.46. O comentário no Problema 3.45 sobre famílias de direções também se aplica a famílias de planos. A Figura 3.32 ilustra os seis membros da família {100} de planos para o sistema cúbico. Liste os membros da família {100} para **(a)** o sistema tetragonal e **(b)** o sistema ortorrômbico.

3.47. **(a)** Liste os três primeiros pontos da rede (incluindo o ponto 000) que se encontram na direção [112] na rede cfc. **(b)** Ilustre sua resposta da parte (a) com um esboço.

3.48. Repita o Problema 3.47 para a rede ccc.

3.49. Repita o Problema 3.47 para a rede tetragonal de corpo centrado.

3.50. Repita o Problema 3.47 para a rede ortorrômbica de base centrada.

3.51 No sistema cúbico, qual da família de direções <110> representa a linha de interseção entre os planos (111) e $(11\bar{1})$? (Observe o comentário no Problema 3.35.)

3.52. Esboce as direções e interseção planar descrita no Problema 3.51.

3.53. Esboce os membros da família {100} de planos no sistema triclínico.

•3.54. Os oito primeiros planos que dão picos de difração de raios X para o alumínio são indicados na Figura 3.39. Esboce cada plano e suas interseções relativas a uma célula unitária cúbica. (Para evitar confusão, use um esboço separado para cada plano.)

•3.55. **(a)** Liste a família <112> de direções no sistema cúbico. **(b)** Esboce essa família. (Você poderá usar mais de um esboço.)

3.56. Nas Figuras 3.4b e 3.5b, mostramos átomos e átomos fracionais compondo uma célula unitária. Uma convenção alternativa é descrever a célula unitária em termos de 'pontos equivalentes'. Por exemplo, os dois átomos na célula unitária ccc podem ser considerados um átomo no vértice em 000 e um átomo no centro do corpo em $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. O átomo no vértice é equivalente aos oito $\frac{1}{8}$ de átomos mostrados na Figura 3.4b. Da mesma forma, identifique os quatro átomos associados com pontos equivalentes na estrutura cfc.

3.57. Identifique os átomos associados a pontos equivalentes na estrutura hc. (Veja o Problema 3.56.)

3.58. Repita o Problema 3.57 para a rede ortorrômbica de corpo centrado.

3.59. Repita o Problema 3.57 para a rede ortorrômbica de base centrada.

3.60. Esboce a direção $[1\bar{1}0]$ dentro do plano (111) em relação a uma célula unitária cfc. Inclua todas as posições dos centros dos átomos no plano de interesse.

3.61. Esboce a direção $[1\bar{1}1]$ dentro do plano (110) em relação a uma célula unitária ccc. Inclua todas as posições dos centros dos átomos no plano de interesse.

3.62. Esboce a direção $[11\bar{2}0]$ dentro do plano (0001) em relação a uma célula unitária hc. Inclua todas as posições dos centros dos átomos no plano de interesse.

•3.63. A posição $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ na estrutura cfc é um 'sítio tetraédrico', um interstício com coordenação atômica quádrupla. A posição $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ é um 'sítio octaédrico', um interstício com coordenação atômica sêxtupla. Quantos sítios tetraédricos e octaédricos existem por célula unitária cfc? Use um esboço para ilustrar sua resposta.

•3.64. Os oito primeiros planos que dão picos de difração de raios X para o alumínio são indicados na Figura 3.39. Esboce cada plano em relação à célula unitária cfc (Figura 3.5a) e enfatize as posições dos átomos nos planos. (Observe o Problema 3.54 e use um esboço separado para cada plano.)

3.65. Calcule a densidade linear de íons ao longo da direção [111] no UO_2, que tem a estrutura do CaF_2 (Figura 3.10).

3.66. Calcule a densidade linear de íons ao longo da direção [111] no $CaTiO_3$ (Figura 3.14).

3.67. Identifique os íons associados a pontos equivalentes na estrutura do NaCl. (Observe o Problema 3.56.)

3.68. Identifique os íons associados a pontos equivalentes na estrutura do $CaTiO_3$. (Observe o Problema 3.56.)

3.69. Calcule a densidade planar dos íons ao longo do plano (111) do $CaTiO_3$.

•3.70. Esboce as posições dos íons em um plano (111) através da célula unitária da cristobalita (Figura 3.11).

•3.71. Esboce as posições dos íons em um plano (101) através da célula unitária da cristobalita (Figura 3.11).

3.72. Calcule a densidade linear dos íons ao longo da direção [111] na blenda de zinco (Figura 3.24).

3.73. Calcule a densidade planar dos íons ao longo do plano (111) da blenda de zinco (Figura 3.24).

3.74. Identifique os íons associados a pontos equivalentes na estrutura cúbica do diamante. (Observe o Problema 3.56.)

3.75. Identifique os íons associados a pontos equivalentes na estrutura blenda de zinco. (Observe o Problema 3.56.)

3.76. Identifique os íons associados a pontos equivalentes na estrutura da wurtzita. (Observe o Problema 3.56.)

•3.77. Calcule o fator de empacotamento iônico para a estrutura da wurtzita (Figura 3.25).

Seção 3.7 • Difração de raios X

3.78. Os picos de difração identificados na Figura 3.39 correspondem às regras de reflexão para um metal cfc (*h*, *k*, *l* não mistos, como mostra a Tabela 3.3). Quais seriam os índices (*hkl*) para os três picos de difração com ângulos mais baixos para um metal ccc?

3.79. Usando o resultado do Problema 3.78, calcule os ângulos de difração (2θ) para os três primeiros picos no padrão de difração do Fe α em pó usando a radiação CuK_α ($\lambda = 0{,}1542$ nm).

3.80. Repita o Problema 3.79 usando a radiação CrK_α ($\lambda = 0{,}2291$ nm).

3.81. Repita o Problema 3.78 para os três próximos picos com menores ângulos de difração para um metal ccc.

3.82. Repita o Problema 3.79 para os próximos três picos com menores ângulos de difração para Fe α em pó usando a radiação CuK_α.

3.83. Considerando que as alturas relativas dos picos sejam iguais para dados planos (*hkl*), esboce um padrão de difração semelhante ao que mostramos na Figura 3.39 para cobre em pó usando a radiação CuK_α. Cubra o intervalo de $20° < 2\theta < 90°$.

3.84. Repita o Problema 3.83 para chumbo em pó.

•3.85. Quais seriam os índices (*hkl*) para os três picos com menores ângulos de difração para um metal hc?

•3.86. Usando o resultado do Problema 3.85, calcule os ângulos de difração (2θ) para os três primeiros picos no padrão de difração do magnésio em pó usando a radiação CuK_α ($\lambda = 0{,}1542$ nm). Observe que a razão *c/a* para o Mg é 1,62.

•3.87. Repita o Problema 3.86 para a radiação CrK_α ($\lambda = 0{,}2291$).

3.88. Calcule as posições dos seis primeiros picos de difração para o MgO em pó usando radiação CuK_α. (Essa estrutura cerâmica baseada na rede cfc compartilha as regras de reflexão dos metais cfc.)

3.89. Repita o Problema 3.88 para a radiação CrK_α ($\lambda = 0{,}2291$ nm).

•3.90. Os três primeiros picos de difração de um pó metálico são $2\theta = 44{,}4°$, $64{,}6°$ e $81{,}7°$ usando radiação CuK_α. Esse é um metal ccc ou cfc?

•3.91. Mais especificamente, o pó metálico no Problema 3.90 é Cr, Ni, Ag ou W?

3.92. Quais seriam as posições dos três primeiros picos de difração no Problema 3.90 usando radiação CrK_α ($\lambda = 0{,}2291$ nm)?

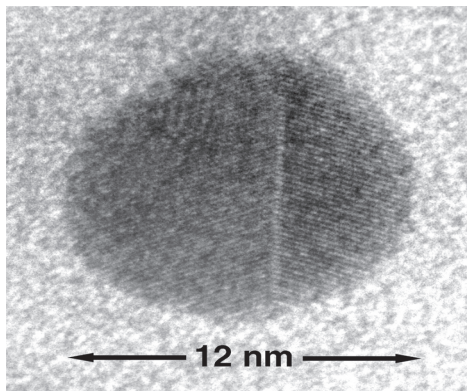
3.93. O comprimento de onda dado para a radiação CuK_α ($\lambda = 0{,}1542$ nm) é, na verdade, uma média de dois picos proximamente espaçados ($Cuk_{\alpha 1}$ e $CuK_{\alpha 2}$). Filtrando cuidadosamente a radiação de um tubo de raios X com alvo de cobre, pode-se realizar a difração com um comprimento de onda mais preciso ($CuK_{\alpha 1} = 0{,}15406$ nm). Repita o Exemplo de Problema 3.21 usando essa radiação mais precisa.

3.94. Calcule a mudança percentual no ângulo de difração (2θ) para cada pico no Problema 3.93 que resulta do uso da radiação mais precisa, $CuK_{\alpha 1}$.

3.95. Assim como a radiação do cobre no Problema 3.93, a radiação do cromo, CrK_a ($\lambda = 0{,}2291$ nm), é uma média de dois picos proximamente espaçados ($CrK_{\alpha 1}$ e $CrK_{\alpha 2}$). Repita o Problema 3.80 usando o $CrK_{\alpha 1}$ (= 0,22897 nm).

3.96. Calcule a mudança percentual no ângulo de difração (2θ) para cada pico no Problema 3.95 que resulta do uso da radiação mais precisa, $CrK_{\alpha 1}$.

Capítulo

4 Defeitos do cristal e estrutura não-cristalina – imperfeição

Assim como na fotografia de abertura do Capítulo 3, esta micrografia eletrônica de transmissão oferece uma imagem em resolução atômica de um composto cristalino (ou seja, um pequeno cristal de seleneto de zinco embutido em uma matriz de vidro). Examinando os planos individuais da rede cristalina no ZnSe, podemos ver a imagem clara de um contorno gêmeo vertical (mostrado esquematicamente na Figura 4.15). Esse 'ponto quântico' do ZnSe é a base do laser azul. (Cortesia da V. J. Leppert e S. H. Risbud, Universidade da Califórnia, Davis, e M. J. Fendorf , National Center for Electron Microscopy, Berkeley, CA.)

No Capítulo 3, examinamos uma grande variedade de estruturas em escala atômica, características de materiais importantes da engenharia. O Capítulo 3 lidou apenas com estruturas cristalinas perfeitamente repetitivas, sua principal limitação. Como você deve ter descoberto muito antes desse primeiro curso sobre materiais da engenharia, nada em nosso mundo é tão perfeito. Não existe um material cristalino que não tenha pelo menos algumas falhas estruturais. Neste capítulo, estudaremos sistematicamente essas imperfeições.

Nossa primeira consideração é que nenhum material pode ser preparado sem algum grau de impureza química. Os átomos ou íons de impureza na *solução sólida* resultante servem para alterar a regularidade estrutural do material idealmente puro.

Independentemente das impurezas, existem diversas imperfeições estruturais que representam uma perda da perfeição cristalina. O tipo mais simples de imperfeição é o *defeito pontual*, como um átomo faltando (lacuna ou vacância). Esse tipo de defeito é o resultado inevitável da vibração térmica normal dos átomos em qualquer sólido em uma temperatura acima do zero absoluto. Defeitos lineares, ou *discordâncias*, seguem um caminho longo e, às vezes, complexo através da estrutura cristalina. *Defeitos planares* representam o limite entre uma região cristalina quase perfeita e seus arredores. Alguns materiais não possuem nenhuma ordem cristalina. O vidro de janela comum é um *sólido não-cristalino* desse tipo.

Concluímos este capítulo com uma rápida introdução à microscopia, um conjunto de ferramentas poderosas para inspecionar a ordem ou desordem estrutural.

Aqueles interessados na exploração dos assuntos intrigantes dos quasi-cristais e fractais podem ler o capítulo sobre tópicos estruturais avançados no site de apoio do livro.

4.1 A solução sólida – imperfeição química

Não é possível evitar a contaminação de materiais práticos. Até mesmo produtos semicondutores de alta pureza possuem algum nível mensurável de átomos de impureza. Muitos materiais da engenharia contêm quantidades significativas de vários componentes diferentes, como as ligas metálicas comerciais. Como resultado, todos os materiais com os quais o engenheiro lida diariamente são, na realidade, **soluções sólidas**. A princípio, o conceito de uma solução sólida pode ser difícil de entender. Na verdade, ele é essencialmente equivalente à solução líquida familiar, como o sistema água–álcool mostrado na Figura 4.1. A solubilidade total do álcool na água é o resultado da mistura molecular completa. Um resultado semelhante é visto na Figura 4.2, que mostra uma solução sólida de átomos de cobre e níquel compartilhando a estrutura cristalina cfc. O níquel atua como um **soluto** dissolvendo no **solvente** cobre. Essa configuração, em particular, é conhecida como **solução sólida substitucional**, pois os átomos de níquel estão substituindo os átomos de cobre nos sítios atômicos cfc. Essa configuração ocorre quando os átomos não diferem muito em tamanho. O sistema água–álcool mostrado na Figura 4.1 representa dois

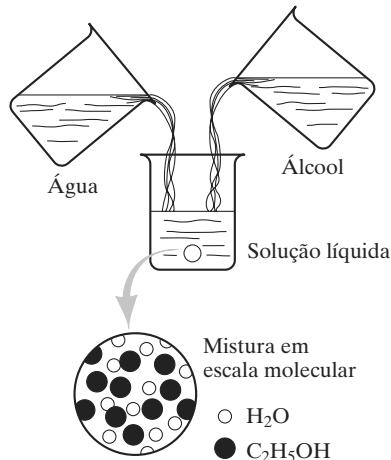



Figura 4.1 Formando uma solução líquida de água e álcool. A mistura ocorre em escala molecular.

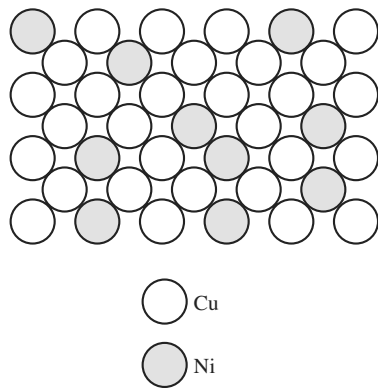



Figura 4.2 Solução sólida de níquel no cobre mostrada ao longo de um plano (100). Essa é uma solução sólida *substitucional* com os átomos de níquel substituindo os átomos de cobre nos sítios cfc.

líquidos completamente solúveis entre si em todas as proporções. Para ocorrer essa mistura completa nas soluções de sólidos metálicos, os dois metais precisam ser muito semelhantes, conforme definido pelas **regras de Hume-Rothery***:

1. Menos de cerca de 15% de diferença nos raios atômicos;
2. A mesma estrutura cristalina;
3. Eletronegatividades semelhantes (a capacidade de o átomo atrair um elétron);
4. A mesma valência.

Se uma ou mais das regras de Hume-Rothery forem violadas, somente uma solubilidade parcial será possível. Por exemplo, menos de 2%at (porcentagem atômica) de silício é solúvel em alumínio. Um exame dos apêndices 1 e 2 mostra que Al e Si violam as regras 1, 2 e 4. Considerando a regra 3, a Figura 2.21 mostra que as eletronegatividades do Al e do Si são muito diferentes, apesar de suas posições adjacentes na tabela periódica.

A Figura 4.2 mostra uma **solução sólida aleatória**. Ao contrário, alguns sistemas formam **soluções sólidas ordenadas**. Um bom exemplo é a liga $AuCu_3$, mostrada na Figura 4.3. Em altas temperaturas (acima de 390 °C), a agitação térmica mantém uma distribuição aleatória dos átomos de Au e Cu entre os sítios cfc. Abaixo de aproximadamente 390 °C, os átomos de Cu ocupam preferencialmente as posições nos centros das faces e os átomos de Au ocupam preferencialmente as posições nos vértices da célula unitária. A ordenação pode produzir uma nova estrutura cristalina semelhante a algumas das estruturas de compostos cerâmicos. Para o $AuCu_3$ em baixas temperaturas, a estrutura tipo composto é baseada em uma rede de Bravais cúbica simples.

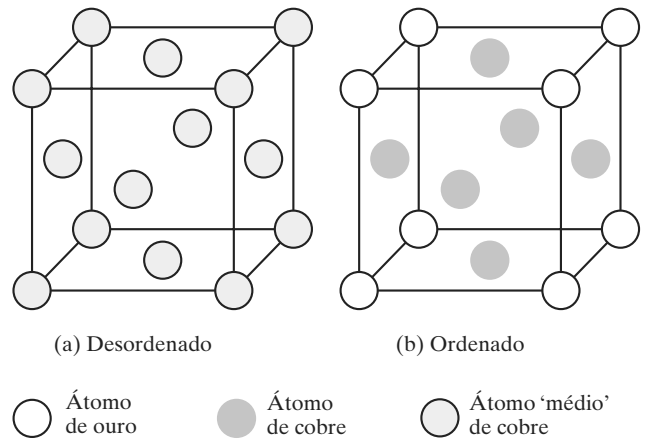



Figura 4.3 Ordenação da solução sólida no sistema da liga de $AuCu_3$. (a) Acima de ~ 390 °C, existe uma distribuição aleatória dos átomos de Au e Cu entre os sítios cfc. (b) Abaixo de ~ 390 °C, os átomos de Au ocupam preferencialmente as posições nos vértices da célula unitária, gerando uma rede de Bravais cúbica simples. (De B. D. Cullity e S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.)

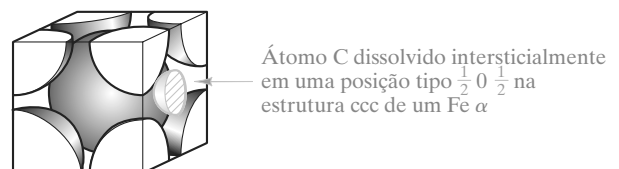



Figura 4.4 Solução sólida intersticial do carbono no ferro α. O átomo de carbono é pequeno o suficiente para caber com alguma tensão no interstício (ou abertura) entre átomos adjacentes de Fe nessa estrutura importante para a indústria do aço. [Essa estrutura de célula unitária pode ser comparada com a que aparece na Figura 3.4b.]

* William Hume-Rothery (1899–1968), metalúrgico britânico, fez grandes contribuições à metalurgia teórica e experimental, além da educação metalúrgica. Suas regras empíricas da formação da solução sólida foram um guia prático para o projeto de ligas por mais de 50 anos.

Quando os tamanhos atômicos diferem muito, a substituição do átomo menor em um sítio da estrutura cristalina pode ser energeticamente instável. Nesse caso, ela é mais estável para um átomo menor simplesmente para caber em um dos espaços, ou interstícios, entre átomos adjacentes na estrutura cristalina. Essa **solução sólida intersticial** é exibida na Figura 4.4, que mostra o carbono dissolvido intersticialmente no Fe α. Essa solução intersticial é uma fase dominante nos aços. Embora mais estável que uma configuração substitucional de átomos de C nos sítios da rede do Fe, a estrutura intersticial da Figura 4.4 produz uma considerável tensão localmente à estrutura cristalina do Fe α, e menos de 0,1% de C é solúvel no Fe α.

Até este ponto, vimos a formação de soluções sólidas em que um solvente de metal puro ou semicondutor dissolve alguns átomos do soluto de forma substitucional ou intersticial. Os princípios da formação da solução sólida substitucional nesses sistemas elementares também se aplica aos compostos. Por exemplo, a Figura 4.5 mostra uma solução sólida aleatória, substitucional, de NiO no MgO. Aqui, o arranjo do O_2 não é afetado. A substituição ocorre entre Ni^{2+} e Mg^{2+}. O exemplo da Figura 4.5 é relativamente simples. Em geral, o estado carregado para os íons em um composto afeta a natureza da substituição. Em outras palavras, não se poderia substituir indiscriminadamente todos os íons Ni^{2+} da Figura 4.5 por íons Al^{3+}. Essa substituição seria equivalente a formar uma solução sólida de Al_2O_3 no MgO, cada um com fórmulas e estruturas cristalinas distintas. A valência mais alta do Al^{3+} geraria uma carga positiva líquida para o composto óxido, criando uma condição altamente instável. Como resultado, uma regra básica adicional na formação de soluções sólidas compostas é a manutenção da neutralidade da carga.

A Figura 4.6 mostra como a neutralidade de carga é mantida em uma solução diluída de Al^{3+} no MgO, tendo apenas dois íons Al^{3+} preenchendo cada três sítios do Mg^{2+}, o que deixa um sítio do Mg^{2+} vago para cada duas substituições de Al^{3+}. Esse tipo de vacância e vários outros defeitos pontuais serão discutidos com mais detalhes na Seção 4.2. Esse exemplo de um composto com defeito sugere a possibilidade de um tipo ainda mais sutil de solução sólida. A Figura 4.7 mostra um **composto não-estequiométrico**, $Fe_{1-x}O$, onde x vale ~0,05. Um FeO idealmente estequiométrico seria idêntico ao MgO com uma estrutura cristalina tipo NaCl, consistindo em números iguais de íons Fe^{2+} e O^{2-}. No entanto, o FeO ideal nunca é encontrado na natureza, devido à característica multivalente do ferro. Alguns íons Fe^{3+} sempre estão presentes. Como resultado, esses íons Fe^{3+} desempenham o mesmo papel na estrutura do $Fe_{1-x}O$ que o Al^{3+} desempenha no Al_2O_3 na solução sólida do MgO da Figura 4.6. Um sítio do Fe^{2+} vago é necessário para compensar a presença de cada dois íons Fe^{3+}, a fim de manter a neutralidade de carga.

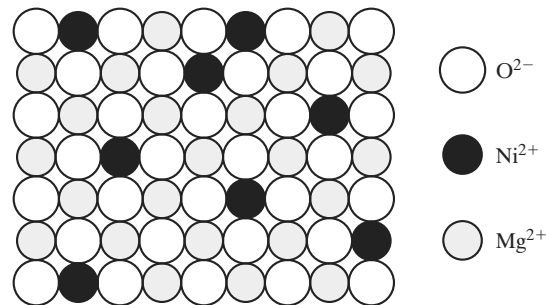



Figura 4.5 A solução sólida aleatória substitucional do NiO no MgO. O arranjo do O^{2-} não é afetado. A substituição ocorre entre íons Ni^{2+} e Mg^{2+}.

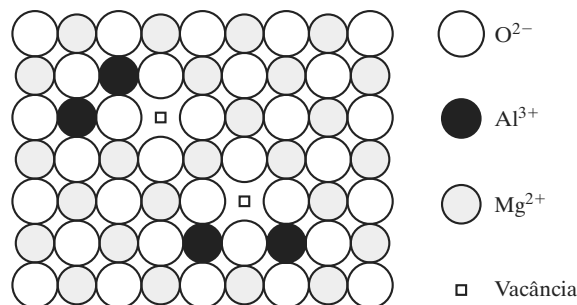



Figura 4.6 Uma solução sólida substitucional de Al_2O_3 no MgO não é tão simples quanto o caso do NiO no MgO (Figura 4.5). O requisito de neutralidade de carga no composto todo só permite que dois íons Al^{3+} preencham cada três sítios vagos no Mg^{2+}, deixando uma vacância de Mg^{2+}.

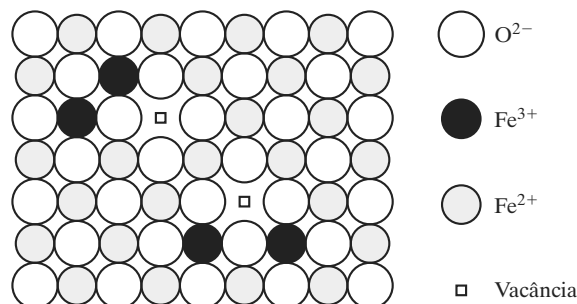



Figura 4.7 Óxido de ferro, $Fe_{1-x}O$ com $x \approx 0{,}05$, é um exemplo de composto não-estequiométrico. Semelhante ao caso da Figura 4.6, os íons Fe^{2+}e Fe^{3+} ocupam os sítios do cátion, com uma vacância no Fe^{2+} ocorrendo a cada dois íons Fe^{3+} presentes.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.1

Cu e Ni satisfazem a primeira regra de Hume-Rothery para a solubilidade completa dos sólidos?

SOLUÇÃO

Pelo Apêndice 2,

$$r_{Cu} = 0{,}128 \text{ nm},$$
$$r_{Ni} = 0{,}125 \text{ nm},$$

e

$$\% \text{ diferença} = \frac{(0{,}128 - 0{,}125) \text{ nm}}{0{,}128 \text{ nm}} \times 100$$

$$= 2{,}3\% \ (< 15\%).$$

Portanto, sim.

Na verdade, todas as quatro regras são satisfeitas por esses dois vizinhos na tabela periódica (conforme a observação de que eles são completamente solúveis em todas as proporções).

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.2

Quão 'maior' é o átomo C no Fe α? (Veja a Figura 4.4.)

SOLUÇÃO

Pela inspeção da Figura 4.4, fica aparente que um átomo intersticial ideal centrado em $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ apenas tocaria na superfície do átomo de ferro no centro do cubo da célula unitária. O raio desse interstício ideal seria

$$r_{\text{interstício}} = \frac{1}{2}a - R,$$

onde a é o tamanho da aresta da célula unitária e R é o raio de um átomo de ferro.

Lembrando a Figura 3.4, observamos que

$$\text{tamanho da diagonal de corpo da célula unitária} = 4R = \sqrt{3}a,$$

ou

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}R,$$

conforme dado na Tabela 3.2. Então,

$$r_{\text{interstício}} = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{\sqrt{3}}R\right) - R = 0{,}1547\ R.$$

Pelo Apêndice 2, $R = 0{,}124$ nm, gerando

$$r_{\text{interstício}} = 0{,}1547(0{,}124 \text{ nm}) = 0{,}0192 \text{ nm}.$$

No entanto, o Apêndice 2 indica $r_{\text{carbono}} = 0{,}077$ nm, ou

$$\frac{r_{\text{carbono}}}{r_{\text{interstício}}} = \frac{0{,}077 \text{ nm}}{0{,}0192 \text{ nm}} = 4{,}01.$$

Portanto, o átomo de carbono é aproximadamente quatro vezes maior do que deveria ser para caber ao lado dos átomos de ferro adjacentes sem gerar tensão. A severa distorção local exigida para essa acomodação leva à baixa solubilidade do C no Fe α (< 0,1%at).

PROBLEMA PRÁTICO 4.1

Cobre e níquel (que são completamente solúveis entre si) satisfazem a primeira regra de Hume-Rothery da solubilidade dos sólidos, como visto no Exemplo de Problema 4.1. Alumínio e silício são solúveis entre si somente em um grau limitado. Eles satisfazem a primeira regra de Hume-Rothery?

PROBLEMA PRÁTICO 4.2

O sítio intersticial para dissolver um átomo de carbono no Fe α foi mostrado na Figura 4.4. O Exemplo de Problema 4.2 mostra que um átomo de carbono é mais do que quatro vezes maior para o local e, por conseguinte, a solubilidade do carbono no Fe α é muito baixa. Considere agora o caso para a solução intersticial do carbono na estrutura de alta temperatura (cfc) do Fe γ. O maior sítio intersticial para um átomo de carbono é um tipo $\frac{1}{2}$ 01. **(a)** Esboce essa solução intersticial de uma maneira semelhante à estrutura mostrada na Figura 4.4. **(b)** Determine por quanto o átomo de C no Fe γ excede o tamanho. (Observe que o raio atômico para o ferro cfc é 0,126 nm.)

4.2 Defeitos pontuais – imperfeições de dimensão zero

Os efeitos estruturais existem nos materiais independentemente das impurezas químicas. Imperfeições associadas à rede pontual cristalina são chamados **defeitos pontuais**. A Figura 4.8 ilustra os dois tipos comuns de defeitos pontuais associados aos sólidos elementares: (1) A **vacância**, ou lacuna, é simplesmente um sítio atômico não ocupado na estrutura do cristal, e (2) o **interstício**, ou intersticialidade, é um átomo que ocupa um sítio intersticial normalmente não ocupado por um átomo na estrutura cristalina perfeita ou um átomo extra-inserido na estrutura cristalina perfeita, de modo que dois átomos ocupem posições próximas a um sítio atômico unicamente ocupado na estrutura perfeita. Na seção anterior, vimos que as vacâncias podem ser produzidas nos compostos como uma resposta para as impurezas químicas e composições não-estequiométricas. Essas lacunas também podem ocorrer independentemente desses fatores químicos (por exemplo, pela vibração térmica dos átomos em um sólido a uma temperatura acima do zero absoluto).

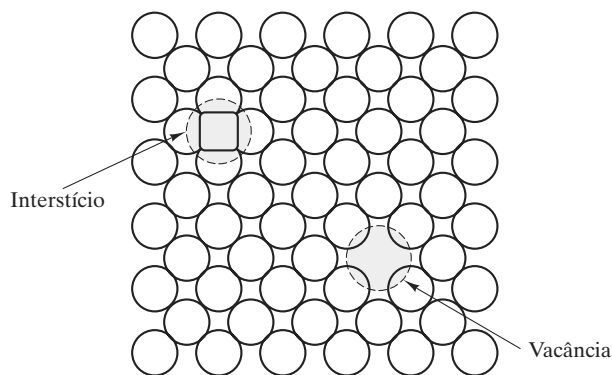



Figura 4.8 Dois defeitos pontuais comuns em estruturas metálicas ou semicondutoras elementares são a vacância e o interstício.

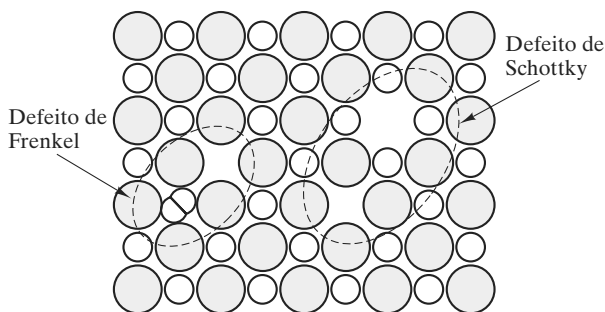



Figura 4.9 Dois defeitos pontuais comuns nas estruturas compostas são o defeito de Schottky e o defeito de Frenkel. Observe sua semelhança com as estruturas mostradas na Figura 4.8.

A Figura 4.9 ilustra as duas analogias da vacância e interstício para compostos. O **defeito de Schottky*** é um par de vacâncias de íons com cargas opostas. Esse emparelhamento é exigido para manter a neutralidade local de carga na estrutura cristalina do composto. O **defeito de Frenkel**** é uma combinação de vacância–interstício. A maioria das estruturas cristalinas compostas descritas no Capítulo 3 era muito 'apertada' para permitir a formação do defeito de Frenkel. No entanto, a estrutura tipo CaF_2 relativamente aberta pode acomodar os interstícios de cátion sem produzir tensão excessiva na rede. As estruturas com defeito nos compostos podem ser complicadas ainda mais pelo carregamento devido ao 'aprisionamento de elétrons', ou 'aprisionamento da ausência de elétrons', nessas imperfeições da rede. Não veremos esses sistemas mais complexos agora, mas eles podem ter implicações importantes para as propriedades ópticas (Capítulo 16).

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.3

A fração dos sítios de rede vagos em um cristal normalmente é pequena. Por exemplo, a fração de sítios vagos no alumínio a 400 °C é $2{,}29 \times 10^{-5}$. Calcule a densidade desses sítios (em unidades de m^{-3}).

SOLUÇÃO

Pelo Apêndice 1, descobrimos que a densidade do alumínio é 2,70 g/cm^3, e sua massa atômica é 26,98 uma. A densidade correspondente de átomos de alumínio é, então,

$$\text{densidade atômica} = \frac{\rho}{\text{massa atômica}}$$
$$= \frac{2{,}70 \times 10^6 \text{ g/m}^3}{26{,}98 \text{ g/}(6{,}02 \times 10^{23} \text{ átomos})}$$
$$= 6{,}02 \times 10^{28} \text{ átomos} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Então, a densidade dos sítios vagos será

$$\text{densidade vaga} = 2{,}29 \times 10^{-5} \text{ átomo}^{-1}$$
$$\times 6{,}02 \times 10^{28} \text{ átomos m}^{-3}$$
$$= 1{,}38 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 4.3

Calcule a densidade de sítios vagos (em m^{-3}) para o alumínio a 660 °C (pouco abaixo de seu ponto de fusão), onde a fração de vacâncias na rede é $8{,}82 \times 10^{-4}$. (Veja o Exemplo de Problema 4.3.)

4.3 Defeitos lineares ou discordâncias – imperfeições unidimensionais

Vimos que os defeitos pontuais (dimensão zero) são imperfeições estruturais resultantes da agitação térmica. **Defeitos lineares**, unidimensionais, são associados principalmente à deformação mecânica. Os defeitos lineares também são conhecidos como **discordâncias**. Um exemplo simples aparece na Figura 4.10. O defeito linear normalmente é designado pelo símbolo de "T" invertido (⊥), que representa a aresta de um *semiplano extra de átomos*. Essa configuração serve para uma designação quantitativa simples, o

* Walter Hans Schottky (1886–1976), físico alemão, era filho de um matemático proeminente. Além de identificar o *defeito de Schottky*, inventou a válvula com grade e tela (em 1915) e descobriu o *efeito Schottky* da emissão termiônica (ou seja, a corrente de elétrons saindo de uma superfície de metal aquecida aumenta quando um campo elétrico externo é aplicado).

** Yakov Ilyich Frenkel (1894–1954), físico russo, deixou contribuições significativas em diversas áreas, incluindo a física do estado sólido, eletrodinâmica e geofísica. Embora seu nome seja mais lembrado em conjunto com o defeito estrutural, ele contribuiu especialmente para a compreensão do ferromagnetismo (que será discutido no Capítulo 18).

vetor de Burgers*, **b**. Esse parâmetro é simplesmente o vetor deslocamento necessário para completar uma trajetória fechada em torno do defeito. No cristal perfeito (Figura 4.11a), uma trajetória passando por *m x n* posições atômicas regressa ao ponto de partida. Na região de uma discordância (Figura 4.11b), a mesma trajetória não seria fechada. O vetor de fechamento **(b)** representa a magnitude do defeito estrutural. No Capítulo 6, veremos que a magnitude de **b** para as estruturas metálicas comuns (ccc, cfc e hc) é simplesmente a distância de repetição ao longo da direção de maior densidade atômica (a direção em que os átomos estão se tocando).

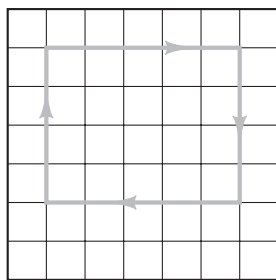
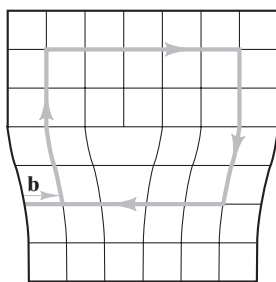
Figura 4.10 Discordância de aresta. O defeito linear é representado pela aresta de um semiplano extra de átomos. (De A. G. Guy, *Elements of Physical Metallurgy*, Reading: Addison-Wesley Publishing Co., Inc.,1959.)

(a)

(b)

Figura 4.11 Definição do vetor de Burgers, **b**, em relação a uma discordância de aresta. (a) No cristal perfeito, uma trajetória passando por *m* × *n* posições atômicas regressa ao ponto de partida. (b) Na região de uma discordância, o mesmo percurso não seria fechado e o vetor de fechamento **(b)** representa a magnitude do defeito estrutural. Para a discordância de aresta, o vetor de Burgers é *perpendicular* à linha da discordância.

A Figura 4.10 representa um tipo específico de defeito linear, a **discordância de aresta**, cujo nome indica que o defeito, ou *linha de discordância*, corre ao longo da aresta da linha extra de átomos. Para a discordância de aresta, o vetor de Burgers é perpendicular à linha de discordância. A Figura 4.12 mostra um tipo fundamentalmente diferente de defeito linear, a **discordância espiral**, que deriva seu nome do empilhamento espiral de planos cristalinos em torno da linha de discordância. *Para a discordância espiral, o vetor de Burgers é paralelo à linha de discordância.* As discordâncias de aresta e espiral podem ser consideradas os extremos puros da estrutura com defeitos lineares. A maioria dos defeitos lineares nos materiais reais será mista, como mostra a Figura 4.13. Nesse caso geral, a **discordância mista** tem características de aresta e espiral. O vetor de Burgers para a discordância mista não é perpendicular nem paralelo à linha da discordância, mas mantém uma orientação fixa no espaço, coerente com as definições anteriores para as regiões puramente de aresta ou espiral. A estrutura atômica local em torno de uma discordância mista é difícil de se visualizar, mas o vetor de Burgers oferece uma descrição conveniente e simples. Em estruturas compostas, até mesmo a designação básica do vetor de Burgers pode ser relativamente complicada. A Figura 4.14 mostra o vetor de Burgers para a estrutura do óxido de alumínio (Seção 3.3). A com-

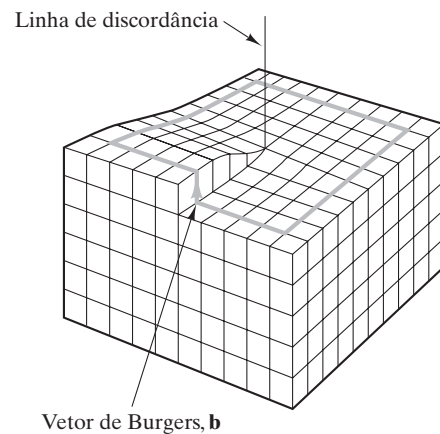



Figura 4.12 Discordância espiral. O empilhamento espiral dos planos cristalinos leva ao vetor de Burgers e é *paralelo* à linha da discordância.

* Johannes Martinus Burgers (1895–1981), mecânico de fluidos américo-holandês. Embora sua carreira altamente produtiva fosse centrada em aerodinâmica e hidrodinâmica, uma rápida investigação da estrutura de discordâncias por volta de 1940 tornou o nome de Burgers um dos mais conhecidos na ciência dos materiais. Ele foi o primeiro a identificar a conveniência e a utilidade do vetor de fechamento para caracterizar uma discordância.

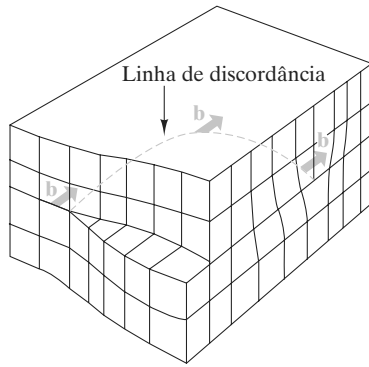



Figura 4.13 Discordância mista. Essa discordância tem características de aresta e espiral, com um único vetor de Burgers coerente com as regiões puramente de aresta e espiral.

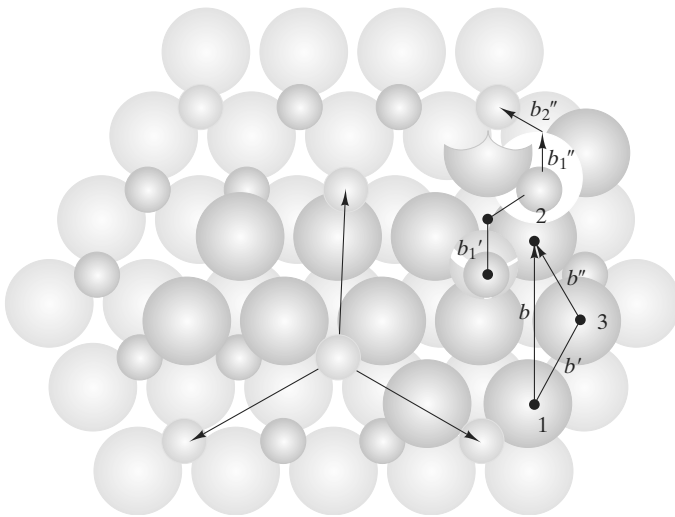



Figura 4.14 Vetor de Burgers para a estrutura do óxido de alumínio. A grande distância de repetição nessa estrutura relativamente complexa faz com que o vetor de Burgers seja desmembrado em duas (para o O^{2-}) ou quatro (para o Al^{3+}) discordâncias parciais, cada qual representando uma etapa menor. Essa complexidade está associada à fragilidade das cerâmicas em comparação com os metais. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

plicação surge da distância de repetição relativamente grande nessa estrutura cristalina, o que faz com que a discordância total designada pelo vetor de Burgers seja desmembrada em duas (para o O^{2-}) ou quatro (para o Al^{3+}) discordâncias parciais. No Capítulo 6, veremos que a complexidade das estruturas com discordâncias tem muito que ver com o comportamento mecânico básico do material.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.4

Calcule a magnitude do vetor de Burgers para **(a)** Fe α, **(b)** Al e **(c)** Al_2O_3.

SOLUÇÃO

(a) Conforme observado no início desta seção, $|\mathbf{b}|$ é simplesmente a distância de repetição entre átomos adjacentes ao longo da direção de maior densidade atômica. Para o Fe α, um metal ccc, essa distância tende a estar ao longo da diagonal do corpo de uma célula unitária. Vimos na Figura 3.4 que os átomos de Fe estão em contato ao longo da diagonal do corpo. Como resultado, a distância de repetição atômica é

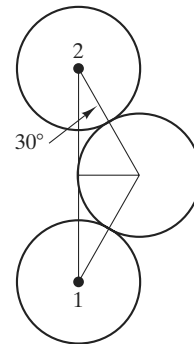
$$r = 2R_{Fe}.$$

Usando o Apêndice 2, podemos então calcular, de um modo simples,

$$|\mathbf{b}| = r = 2(0{,}124 \text{ nm}) = 0{,}248 \text{ nm}.$$

(b) De modo semelhante, a direção de maior densidade atômica nos metais cfc, como o Al, tende a estar ao longo da diagonal das faces de uma célula unitária. Como vimos na Figura 3.5, essa direção também é uma linha de contato para os átomos em uma estrutura cfc. Novamente,

$$|\mathbf{b}| = r = 2R_{Al} = 2(0{,}143 \text{ nm})$$
$$= 0{,}286 \text{ nm}.$$

(c) A Figura 4.14 mostra como a situação é mais complexa para as cerâmicas. O vetor da discordância total conecta dois íons O^{2-} (rotulados como 1 e 2):

Assim,

$$|\mathbf{b}| = (2)(2R_{O2-})(\cos 30°).$$

Usando o Apêndice 2, podemos calcular

$$|\mathbf{b}| = (2)(2 \times 0{,}132 \text{ nm})(\cos 30°)$$
$$= 0{,}457 \text{ nm}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 4.4

Calcule a magnitude do vetor de Burgers para um metal hc, Mg. (Veja o Exemplo de Problema 4.4.)

4.4 Defeitos planares – imperfeições bidimensionais

Os defeitos pontuais e os defeitos lineares são confirmações de que os materiais cristalinos não podem ser isentos de falhas, pois essas imperfeições existem no interior de cada um deles. Mas também temos de considerar que estamos limitados a uma quantidade finita de qualquer material, e que ele está contido em alguma superfície de contorno. Essa superfície, por si só, é uma ruptura do arranjo de empacotamento atômico do cristal. Existem várias formas de **defeitos planares**. Vamos listá-los resumidamente a partir daquele que é o mais simples geometricamente.

A Figura 4.15 ilustra um **contorno gêmeo**, ou de macla, que separa duas regiões cristalinas estruturalmente imagens espelho entre si. Essa descontinuidade altamente simétrica na estrutura pode ser produzida pela deformação (por exemplo, em metais ccc e hc) e pelo recozimento (por exemplo, em metais cfc).

Nem todos os materiais cristalinos exibem contornos gêmeos, mas todos precisam ter uma *superfície*. Uma visão simples da superfície cristalina é dada na Figura 4.16.

Essa superfície é pouco mais do que um fim brusco no arranjo de empilhamento atômico regular. Deve-se notar que essa ilustração esquemática indica que os átomos da superfície são de alguma forma diferentes dos átomos interiores (ou do 'corpo'). Esse é o resultado de diferentes números de coordenação para os átomos da superfície, levando a diferentes forças de ligação e uma certa assimetria. Uma imagem mais detalhada da geometria da superfície em escala atômica aparece na Figura 4.17. Esse **modelo de Hirth–Pound*** de uma superfície cristalina possui sistemas elaborados de elevações, em vez de planos atomicamente suaves.

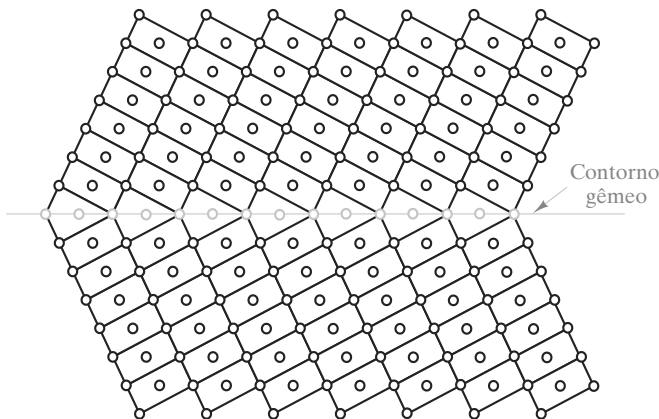



Figura 4.15 Um contorno gêmeo separa duas regiões cristalinas que são estruturalmente imagens espelho uma da outra.

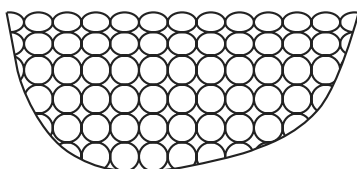



Figura 4.16 Visão simples da superfície de um material cristalino.

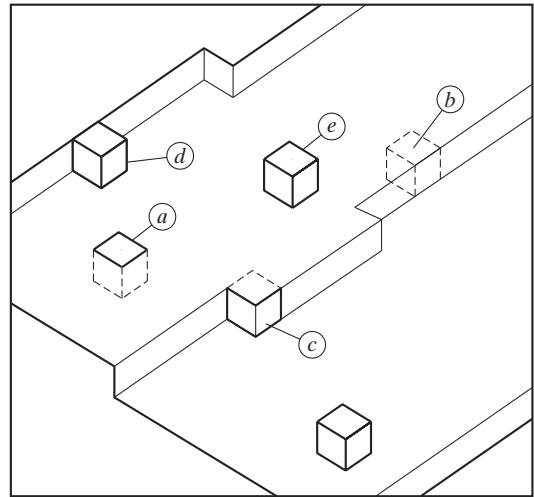



Figura 4.17 Um modelo mais detalhado da estrutura elaborada de elevações da superfície de um material cristalino. Cada cubo representa um único átomo. [De J. P. Hirth e G.M. Pound, *J. Chem. Phys.* 26, 1216 (1957).]

O defeito planar mais importante para nossa consideração nesse curso introdutório ocorre no **contorno de grão**, a região entre dois monocristais adjacentes, ou **grãos**. No defeito planar mais comum, os grãos que se encontram no contorno possuem diferentes orientações. Fora a indústria eletrônica, os materiais de engenharia mais práticos são os policristalinos, e não aqueles em forma de monocristais. A característica microestrutural predominante (ou seja, a arquitetura em escala microscópica, discutida na Seção 1.4) de muitos materiais da engenharia é a estrutura granular (Figura 4.18). As propriedades de muitos materiais são altamente sensíveis a essas estruturas granulares. Qual é, então, a estrutura de um contorno de grão na escala atômica? A resposta depende muito das orientações relativas dos grãos adjacentes.

A Figura 4.19 ilustra um contorno de grão estranhamente simples, produzido quando dois grãos adjacentes estão, um em relação ao outro, inclinados apenas por alguns graus. Esse **contorno inclinado** é acomodado por algumas discordâncias de aresta isoladas (veja a Seção 4.3). A maioria dos contornos de grão envolve grãos adjacentes em ângulos de desorientação arbitrários e razoavelmente grandes. A estrutura de contorno de grão nesse caso geral é consideravelmente mais complexa do que a mostrada na Figura 4.19. No entanto, tem havido um progresso considerável nas duas últimas décadas na compreensão da natureza da estrutura do contorno de grão geral com altos

* John Price Hirth (1930–) e Guy Marshall Pound (1920–1988), metalúrgicos norte-americanos, formularam seu modelo de superfícies cristalinas no final da década de 1950, após uma análise cuidadosa da cinética da vaporização.

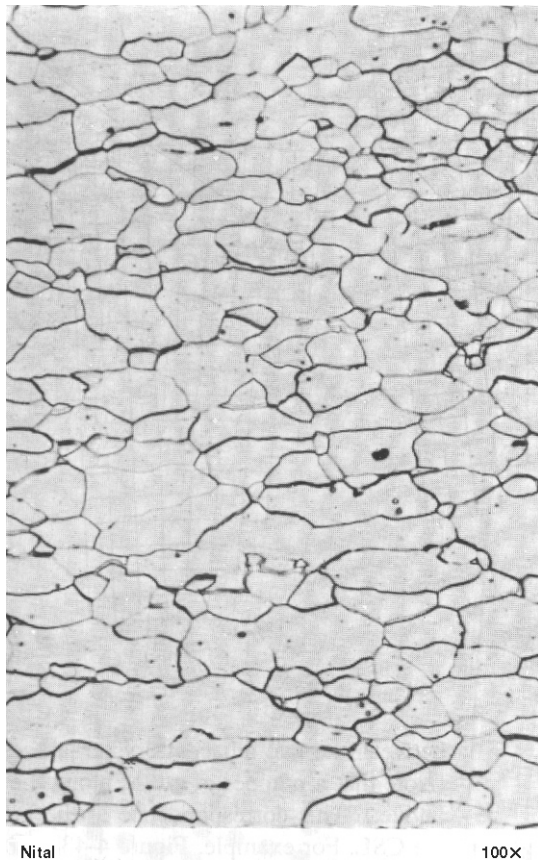



Figura 4.18 Micrografia óptica típica de uma estrutura granular, 100x. O material é um aço de baixo carbono. Os contornos de grão foram levemente corroídos com uma solução química de modo que reflitam a luz diferentemente dos grãos polidos, dando, assim, um contraste distintivo. (De *Metals Handbook*, 8. ed. "Atlas of Microstructures of Industrial Alloys", Ohio: American Society for Metals, vol. 7, 1972.)

Figura 4.19 Estrutura de contorno de grão simples, chamada de contorno inclinado, pois é formada quando dois grãos cristalinos adjacentes são inclinados um em relação ao outro por alguns graus (θ). A estrutura resultante é equivalente a discordâncias de aresta isolada separadas pela distância b/θ, onde b é o tamanho do vetor de Burgers, **b**. (De W.T. Read, *Dislocations in Crystals*, Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1953. Reimpresso com permissão da McGraw-Hill Book Company.)

ângulos. Os avanços, tanto na microscopia eletrônica quanto nas técnicas de modelagem por computador, desempenharam papéis importantes nessa compreensão melhorada. Atualmente, um componente central na análise da estrutura de contornos de grão é o conceito da **rede de sítios coincidentes – RSC**, ilustrada na Figura 4.20. Um contorno com alto ângulo ($\theta = 36{,}9°$) de inclinação entre duas redes quadradas simples aparece na Figura 4.20a. Esse ângulo de inclinação específico ocorre com freqüência nas estruturas de contornos de grão nos materiais reais. O motivo para essa estabilidade é um grau especialmente alto do registro entre as duas redes cristalinas na vizinhança da região do contorno. (Observe que diversos átomos ao longo do contorno são comuns a cada rede adjacente.) Essa correspondência no contorno tem sido quantificada em termos da RSC. Por exemplo, a Figura 4.20b mostra que, estendendo a grade da rede do grão cristalino à esquerda, um em cada cinco dos átomos do grão à direita é coincidente com essa rede. A fração de locais coincidentes no grão adjacente pode ser representada pelo símbolo $\Sigma^{-1} = 1/5$ ou $\Sigma = 5$, levando ao rótulo para a estrutura da Figura 4.20 como um 'contorno $\Sigma 5$'. A geometria da sobreposição das duas redes também indica por que surge o ângulo particular de $\theta = 36{,}9°$. Pode-se demonstrar que $\theta = 2\tan^{-1}(1/3)$.

Outra indicação da regularidade de certas estruturas de contornos de grão de alto ângulo é dada na Figura 4.21, que ilustra um contorno $\Sigma 5$ em um metal cfc. Poliedros formados pelo desenho de linhas retas entre átomos adjacentes na região de contorno de grão têm formas irregulares, devido ao ângulo de desorientação, mas reaparecem em intervalos regulares, devido à cristalinidade de cada grão.

Os estudos teóricos e experimentais dos contornos de altos ângulos mencionados anteriormente indicaram que o modelo simples, de baixos ângulos, da Figura 4.19 serve como uma analogia útil para o caso de altos ângulos. Especificamente, um contorno de grão entre dois grãos em algum alto ângulo qualquer tenderá a consistir de regiões de boa correspondência (com rotação de contorno local para formar uma estrutura Σn, onde n é um número relativamente baixo) separadas por **discordâncias de contorno de grão** (GBD – Grain Boundary Dislocations), defeitos lineares dentro do plano do contorno. A GBD associada a contornos de alto ângulo tende a ser *secundária* por-

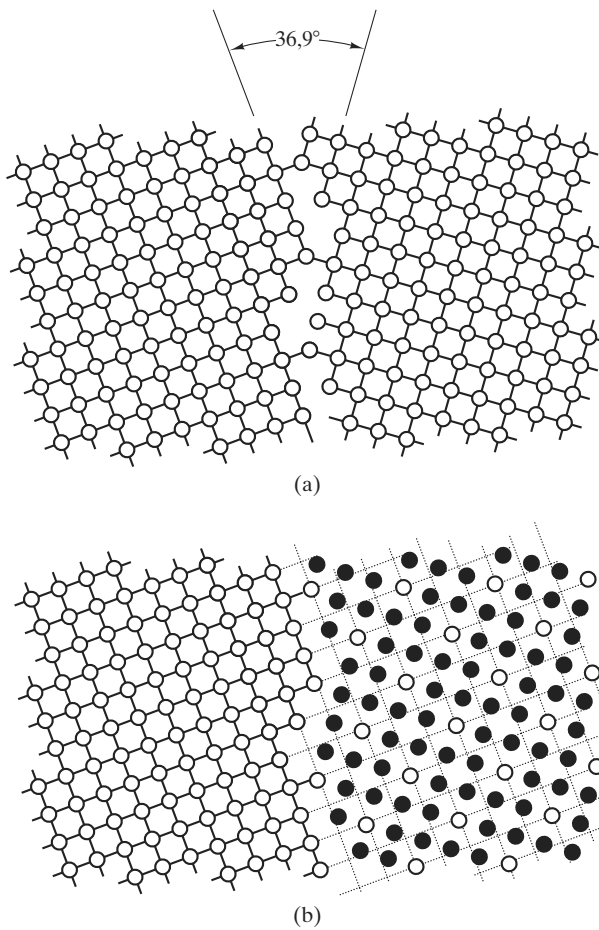



Figura 4.20 (a) Um contorno de grão de alto ângulo (θ = 36,9°) entre dois grãos de redes quadradas pode ser representado por uma rede de sítios coincidentes, conforme mostrado em (b). Como um em cada cinco dos átomos no grão à direita é coincidente com a rede do grão à esquerda, o contorno é considerado tendo $\Sigma^{-1} = 1/5$, ou $\Sigma = 5$.

Figura 4.21 Um contorno $\Sigma 5$ para um metal cfc, onde as direções [100] de dois grãos cfc adjacentes são orientados formando 36,9° entre si. (Veja a Figura 4.20.) Essa é uma projeção tridimensional com os círculos abertos e fechados representando átomos em dois planos adjacentes diferentes (cada um paralelo ao plano desta página). Os poliedros formados pelo desenho de linhas retas entre átomos adjacentes no contorno de grão têm formas irregulares devido ao ângulo de desorientação, 36,9°, mas reaparecem em intervalos regulares devido à cristalinidade de cada grão. Os grãos cristalinos podem ser considerados compostos completamente por tetraedros e octaedros. [Reimpresso com permissão de M. F. Ashby, F. Spaepen e S. Williams, *Acta Metall*, 26, 1647, Pergamon Press, 1978.]

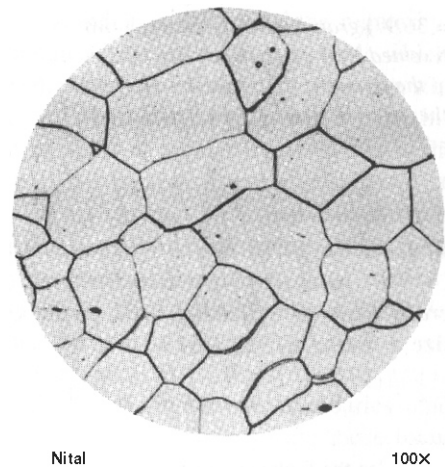



Figura 4.22 Espécime para o cálculo do número de tamanho de grão, *G*, 100x. O material é um aço de baixo carbono, semelhante ao que mostramos na Figura 4.18. (De *Metals Handbook*, 8. ed., vol. 7: "Atlas of Microstructures of Industrial Alloys", Ohio: American Society for Metals, 1972.)

que possui vetores de Burgers diferentes daqueles encontrados no material principal (discordâncias *primárias*).

Com a estrutura em escala atômica em mente, podemos retornar à visão microestrutural das estruturas de grão (por exemplo, a Figura 4.18). Para descrever as microestruturas, é útil termos um índice simples de *tamanho de grão*. Um parâmetro usado com freqüência, padronizado pela American Society for Testing and Materials (ASTM), é o **número de tamanho de grão**, *G*, definido por

$$N = 2^{G-1}, \qquad (4.1)$$

onde N é o número de grãos observados em uma área de 1 pol^2 (= 645 mm^2) em uma fotomicrografia tirada com uma ampliação de 100 vezes (100×), como mostra a Figura 4.22. O cálculo de G aparece em seguida.

Existem 21 grãos dentro do campo de visão e 22 grãos cortados pela circunferência, gerando

$$21 + \frac{22}{2} = 32 \text{ grãos}$$

em uma área circular com diâmetro = 2,25 polegadas. A densidade superficial dos grãos é

$$N = \frac{32 \text{ grãos}}{\pi(2,25/2)^2 \text{pol}^2} = 8,04 \frac{\text{grãos}}{\text{pol}^2}.$$

Pela Equação 4.1,

$$N = 2^{(G-1)}$$

ou

$$G = \frac{\ln N}{\ln 2} + 1$$
$$= \frac{\ln (8{,}04)}{\ln 2} + 1$$
$$= 4{,}01.$$

Embora o número de tamanho de grão seja um indicador útil do tamanho de grão médio, ele tem a desvantagem de ser um tanto indireto. Seria útil obter um valor médio do *diâmetro dos grãos* a partir de uma seção microestrutural. Um indicador simples é contar o número de grãos cortados por unidade de comprimento, n_L, de uma linha aleatória desenhada na micrografia. O tamanho médio dos grãos é indicado aproximadamente pelo inverso de n_L, corrigido para a ampliação M da micrografia. Naturalmente, é preciso considerar que a linha aleatória que cruza a micrografia (por si só, um plano aleatório cortando a microestrutura) não tenderá, na média, a seguir ao longo do diâmetro máximo de determinado grão. Até mesmo para uma microestrutura de grãos com tamanho uniforme, uma dada fatia planar (micrografia) mostrará seções de diversos tamanhos de grão (por exemplo, a Figura 4.22), e uma linha aleatória indicaria um intervalo de tamanhos de segmentos definidos por interseções de contornos de grão. Em geral, portanto, o verdadeiro diâmetro médio do grão, d, é dado por

$$d = \frac{C}{n_L M}, \tag{4.2}$$

onde C é uma constante maior que 1. Uma análise extensa das estatísticas das estruturas granulares levou a diversos valores teóricos para a constante C. Para as microestruturas típicas, um valor de C = 1,5 é adequado.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.5

Calcule a distância de separação das discordâncias em um contorno inclinado de baixo ângulo ($\theta = 2°$) no alumínio.

SOLUÇÃO

Conforme calculado no Exemplo de Problema 4.4b,

$$|\mathbf{b}| = 0{,}286 \text{ nm}.$$

Pela Figura 4.19, vemos que

$$D = \frac{|\mathbf{b}|}{\theta}$$
$$= \frac{0{,}286 \text{ nm}}{2° \times (1 \text{ rad}/57{,}3°)} 8{,}19 \text{ nm}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.6

Encontre o número de tamanho de grão, G, para a microestrutura da Figura 4.22, se a micrografia representar uma ampliação de 300× em vez de 100×.

SOLUÇÃO

Ainda haveria 21 + 11 = 32 grãos na região com 3,98 pol². Mas, para dimensionar essa densidade de grão para 100×, temos de observar que a área de 3,98 pol² em 300× seria comparável a uma área em 100× de

$$A_{100x} = 3{,}98 \text{ pol}^2 \times \left(\frac{100}{300}\right)^2 = 0{,}442 \text{ pol}^2.$$

Então, a densidade de grãos se torna

$$N = \frac{32 \text{ grãos}}{0{,}442 \text{ pol}^2} = 72{,}4 \text{ grãos/pol}^2.$$

Aplicando a Equação 4.1, temos

$$N = 2^{(G-1)}$$

ou

$$\ln N = (G-1)\ln 2,$$

gerando

$$G - 1 = \frac{\ln N}{\ln 2}$$

e, finalmente,

$$G = \frac{\ln N}{\ln 2} + 1$$
$$= \frac{\ln (72{,}4)}{\ln 2} + 1 = 7{,}18$$

ou

$$G = 7 + .$$

PROBLEMA PRÁTICO 4.5

No Exemplo de Problema 4.5, descobrimos a distância de separação entre as discordâncias para um contorno com inclinação de 2° no alumínio. Repita esse cálculo para **(a)** $\theta = 1°$ e **(b)** $\theta = 5°$. **(c)** Desenhe a tendência geral de D em função de θ para o intervalo $\theta = 0$ a 5°.

PROBLEMA PRÁTICO 4.6

A Figura 4.22 oferece um exemplo de cálculo do número de tamanho de grão, G. O Exemplo de Problema 4.6 recalcula G supondo uma ampliação de 300×, em vez de 100×. Repita esse processo, supondo que a micrografia na Figura 4.22 está com 50×, em vez de 100×.

4.5 Sólidos não-cristalinos – imperfeições tridimensionais

Alguns materiais da engenharia não possuem a estrutura repetitiva, cristalina. Esses **sólidos não-cristalinos**, ou amorfos, são imperfeitos em três dimensões. O esquema bidimensional da Figura 4.23a mostra a estrutura repetitiva de um óxido cristalino hipotético. A Figura 4.23b mostra uma versão não-cristalina desse material. A estrutura posterior é conhecida como **modelo de Zachariasen*** e, de um modo simples, ilustra as importantes características das estruturas de **vidros de óxido**. (Lembre-se, como vimos no Capítulo 1, de que vidro geralmente se refere a um material não-cristalino com uma composição química comparável à de uma cerâmica.) O bloco de montagem do cristal (o 'triângulo' AO_3^{3-}) é retido no vidro; ou seja, a **ordem de curto alcance** (SRO) é retida. Mas a **ordem de longo alcance** (LRO), ou seja, a cristalinidade, é perdida no vidro. O modelo de Zachariasen é a definição visual da **teoria da rede aleatória** da estrutura do vidro, semelhante à rede de sítios associados à estrutura do cristal.

Nosso primeiro exemplo de um sólido não-cristalino foi o vidro de óxido tradicional, pois muitos óxidos (especialmente os silicatos) são fáceis de formar em um estado não-cristalino, que é o resultado direto da complexidade das estruturas cristalinas do óxido. Ao resfriar rapidamente um silicato líquido ou permitir que um vapor de silicato se condense em um substrato frio, efetivamente será 'congelado' o empilhamento aleatório de blocos de montagem do silicato (tetraedros SiO_4^{4-}). Como muitos vidros de silicato são feitos por resfriamento rápido de líquidos, o termo *líquido super-resfriado* normalmente é usado como sinônimo de *vidro*, mas, na verdade, existe uma distinção. O líquido super-resfriado é o material resfriado logo abaixo do ponto de fusão, no qual ele ainda se comporta como um líquido (por exemplo, deformando-se por um mecanismo de fluxo viscoso). O vidro é o mesmo material resfriado a uma temperatura suficientemente baixa, de modo que se torna um sólido verdadeiramente rígido (por exemplo, deformando-se por um mecanismo elástico). A relação entre esses vários termos é ilustrada na Figura 6.40. A mobilidade atômica do material nessas baixas temperaturas é insuficiente para as estruturas cristalinas teoricamente mais estáveis se formarem. Aqueles semicondutores com estruturas semelhantes a algumas cerâmicas também podem ser feitos em formas amorfas. Existe uma vantagem

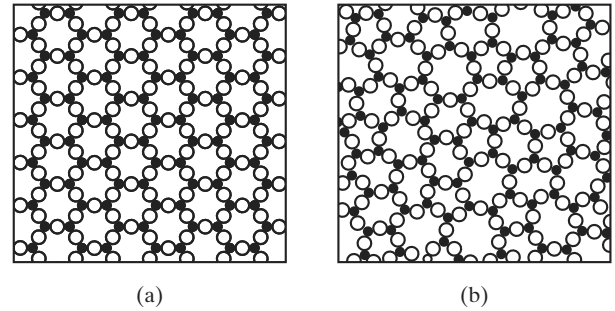



Figura 4.23 Esquemas bidimensionais comparando (a) um óxido cristalino e (b) um óxido não-cristalino. O material não-cristalino retém a ordem de curto alcance (o bloco de montagem triangularmente coordenado), mas perde a ordem de longo alcance (cristalinidade). Essa ilustração também foi usada para definir o vidro no Capítulo 1 (Figura 1.8).

econômica dos **semicondutores amorfos** em comparação com o preparo de monocristais de alta qualidade. Uma desvantagem é a maior complexidade das propriedades eletrônicas. Como discutimos na Seção 3.4, a estrutura polimérica mais complexa dos plásticos faz com que uma fração substancial de seu volume seja não-cristalina.

Talvez os sólidos não-cristalinos mais intrigantes sejam os membros mais novos da classe, os **metais amorfos**, também conhecidos como *vidros metálicos*. Como as estruturas cristalinas metálicas normalmente são de natureza simples, elas podem ser formadas muito facilmente. É preciso que metais líquidos sejam resfriados muito rapidamente para impedir a cristalização. Taxas de resfriamento de 1 °C por microssegundo são exigidas nos casos típicos. Esse é um processo dispendioso, mas potencialmente compensador devido às propriedades únicas desses materiais. Por exemplo, a uniformidade da estrutura não-cristalina elimina as estruturas de contornos de grãos associadas aos metais policristalinos típicos, o que resulta em rigidez incrivelmente alta e excelente resistência à corrosão. A Figura 4.24 ilustra um método útil para visualizar uma estrutura de metal amorfa: o **modelo de Bernal****, que é produzido pelo desenho de linhas entre os centros de átomos adjacentes. Os poliedros resultantes são comparáveis àqueles que ilustram a estrutura de contorno de grãos da Figura 4.21. No sólido totalmente amorfo, os poliedros têm novamente formatos irregulares, mas, naturalmente, não possuem qualquer arranjo repetitivo.

* William Houlder Zachariasen (1906–1980), físico américo-norueguês, gastou a maior parte de sua carreira trabalhando na cristalografia com raio X, porém sua descrição da estrutura do vidro no início da década de 1930 se tornou uma definição padrão para a estrutura desse material não-cristalino.

** John Desmond Bernal (1901–1971), físico britânico, foi um dos pioneiros na cristalografia com raios X, mas talvez seja mais lembrado por suas descrições sistemáticas da estrutura irregular dos líquidos.

Neste ponto, pode ser injusto continuar a usar o termo *imperfeito* como uma descrição geral dos sólidos não-cristalinos. A estrutura de Zachariasen (Figura 4.23b) é uniforme e 'perfeitamente' aleatória. Imperfeições como impurezas químicas, porém, podem ser definidas em relação à estrutura uniformemente não-cristalina, como mostra a Figura 4.25. A adição de íons Na^+ ao vidro de silicato aumenta substancialmente a facilidade de formação do material no estado líquido super-resfriado (ou seja, a viscosidade é reduzida).

Finalmente, o que há de mais moderno em nosso conhecimento da estrutura de sólidos não-cristalinos é representado pela Figura 4.26, que mostra o arranjo não aleatório de íons Ca^{2+} modificadores em um vidro de CaO–SiO_2. O que vemos na Figura 4.26 são, na verdade, octaedros adjacentes, em vez de íons Ca^{2+}. Cada íon Ca^{2+} é coordenado por seis íons O^{2-} em um padrão octaédrico perfeito. Por sua vez, os octaedros tendem a ser arrumados em um padrão regular, compartilhando as arestas, o que contrasta nitidamente com a distribuição aleatória dos íons Na^+ na Figura 4.25. A evidência para a **ordem de médio alcance,** no estudo representado pela Figura 4.26, confirma teorias antigas de uma tendência para alguma ordem estrutural ocorrer no médio alcance de alguns nanômetros, entre a ordem de curto alcance bem conhecida dos tetraedros de sílica e a aleatoriedade de longa ordem da ligação irregular desses tetraedros. Por uma questão prática, o modelo de rede aleatória da Figura 4.23b é uma descrição adequada do SiO_2 vítreo. Entretanto, a ordem de médio alcance, como aquela mostrada na Figura 4.26, provavelmente está presente em vidros comuns contendo quantidades significativas de modificadores, como Na_2O e CaO.

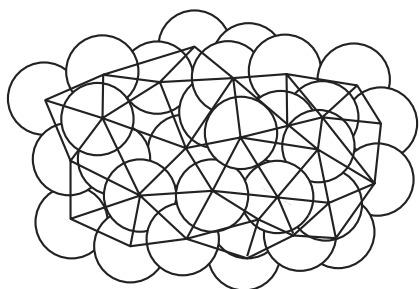



Figura 4.24 Modelo de Bernal de uma estrutura metálica amorfa. O empilhamento irregular de átomos é representado como um conjunto conectado de poliedros. Cada poliedro é produzido pelo desenho de linhas entre os centros de átomos adjacentes. Esses poliedros são equivalentes aos que são usados para modelar a estrutura de contorno de grão na Figura 4.21. No sólido não-cristalino, os poliedros não são repetitivos.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.7

A aleatoriedade do empacotamento atômico em metais amorfos (veja, por exemplo, a Figura 4.24) geralmente não causa uma queda maior que 1% na densidade em comparação com a estrutura cristalina de mesma composição. Calcule o FEA de um filme fino de níquel amorfo cuja densidade é de 8,84 g/cm³.

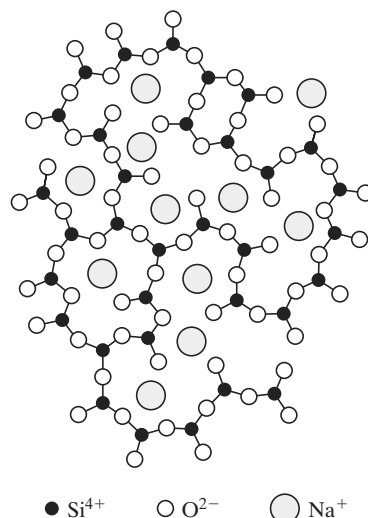



Figura 4.25 Uma impureza química, como o Na^+, é um modificador do vidro, desmembrando a rede aleatória e deixando íons de oxigênio com ligações pendentes. [De B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.* 24, 256 (1941).]

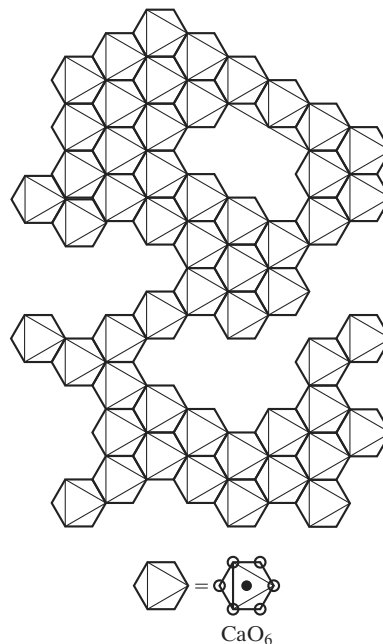



Figura 4.26 Ilustração esquemática da ordenação de médio alcance em um vidro de CaO–SiO_2. Os octaedros de CaO_6 compartilhando as arestas foram identificados por experimentos de difração de nêutrons. [De P. H. Gaskell e outros, *Nature 350*, 675 (1991).]

SOLUÇÃO

O Apêndice 1 indica que a densidade normal para o níquel (que estaria no estado cristalino) é de 8,91 g/cm³. O FEA para a estrutura de metal cfc é de 0,74 (veja a Seção 3.2). Portanto, o FEA para esse níquel amorfo seria

$$\text{FEA} = (0,74) \times \frac{8,84}{8,91} = 0,734.$$

PROBLEMA PRÁTICO 4.7

Estime o FEA do silício amorfo se sua densidade for reduzida em 1% em relação ao estado cristalino. (Reveja o Exemplo de Problema 3.6.)

4.6 Microscopia

A Figura 4.18 mostrou um exemplo de uma inspeção comum e importante de um material da engenharia, uma fotografia de uma estrutura granulosa tirada com um **microscópio óptico**. De fato, a primeira inspeção feita em 1863 por H. C. Sorby geralmente é reconhecida como o início da ciência da metalurgia e, indiretamente, como a origem do campo da engenharia e ciência dos materiais. O microscópio óptico é conhecido dos alunos de engenharia por diversos estudos em nível pré-colegial. Menos familiar é o microscópio eletrônico. Na Seção 3.7, a difração de raios X foi descrita como uma ferramenta-padrão para medir estruturas cristalinas ideais. Agora, veremos que os microscópios eletrônicos, além dos ópticos, são ferramentas-padrão para caracterizar os recursos microestruturais introduzidos neste capítulo. Começaremos nossa discussão sobre microscópios eletrônicos com os dois tipos principais, as configurações de transmissão e varredura.

O desenho de um **microscópio eletrônico de transmissão** (TEM) é semelhante a um microscópio óptico convencional, com a diferença de que, em vez de um feixe de luz focalizado por lentes de vidro, existe um feito de elétrons focalizados por eletroímãs (Figura 4.27). Esse desenho comparável é possível em virtude da natureza ondulatória do elétron (veja a Seção 2.1). Para um TEM típico operando a uma voltagem constante de 100 keV, o feixe de elétrons tem um comprimento de onda monocromático, λ, de $3,7 \times 10^{-3}$ nm, que é cinco ordens de grandeza menor que o comprimento de onda da luz visível (400 a 700 nm) usada no microscópio óptico. O resultado é que detalhes estruturais muito menores podem ser resolvidos pelo TEM em comparação ao microscópio óptico.

Ampliações práticas de aproximadamente 2.000× são possíveis no microscópio óptico (correspondentes a uma resolução de dimensões estruturais de até 0,25 μm), enquanto ampliações de 100.000× normalmente são obtidas no TEM (com uma resolução correspondente de cerca de 1 nm). A imagem no microscópio eletrônico de transmissão é o resultado do *contraste de difração* (Figura 4.28). A amostra é orientada de modo que parte do feixe seja transmitida e parte seja difratada. Qualquer variação local na regularidade cristalina fará com que uma fração diferente da intensidade do feixe incidente seja ‘difratada’, levando a uma variação na luminosidade da imagem em uma tela de visualização na base do

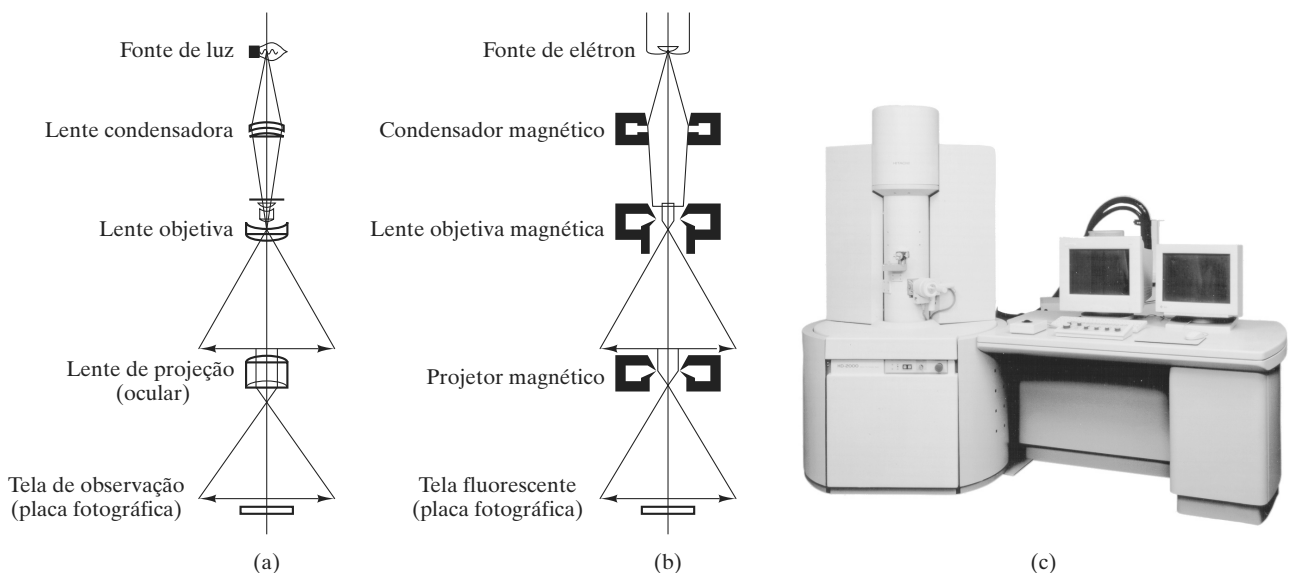



Figura 4.27 Semelhança de desenho entre (a) um microscópio óptico e (b) um microscópio eletrônico de transmissão (TEM). O microscópio eletrônico utiliza bobinas solenóides para produzir uma lente magnética no lugar das lentes de vidro no microscópio óptico. (De G. Thomas, *Transmission Electron Microscopy of Metals*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.) (c) Um TEM comercial. (Cortesia da Hitachi Scientific Instruments.)

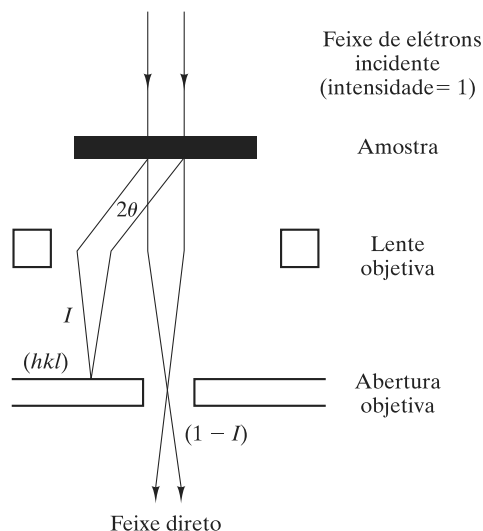



Figura 4.28 A base da formação de imagem no TEM é o contraste de difração. Variações estruturais na amostra fazem com que diferentes frações (I) do feixe incidente sejam difratadas, gerando variações na luminosidade da imagem em uma tela de visualização final. (De G. Thomas, *Transmission Electron Microscopy of Metals*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.)

microscópio. Embora não seja possível identificar defeitos pontuais isolados, o campo de tensão resultante em torno de um pequeno círculo de discordância formado por uma condensação de defeitos pontuais (átomos intersticiais ou vacâncias) é prontamente visível (Figura 4.29a). Uma aplicação bastante utilizada do microscópio eletrônico de transmissão é identificar diversas estruturas de discordância (por exemplo, a Figura 4.29b). As imagens de estruturas de contorno de grãos também são possíveis (Figura 4.29c).

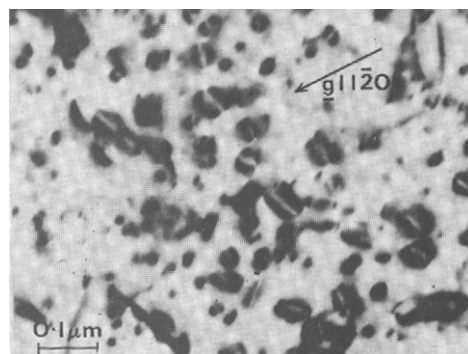
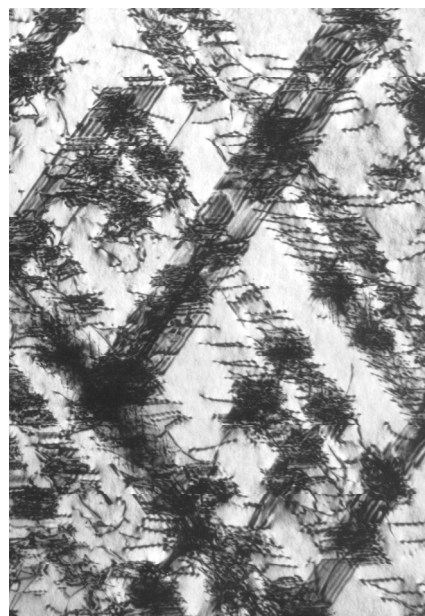
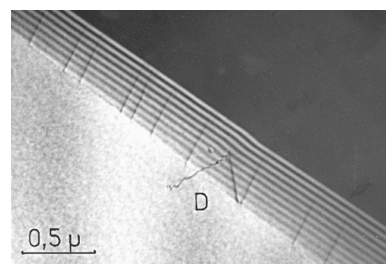
O **microscópio eletrônico de varredura** (MEV), mostrado na Figura 4.30, obtém imagens estruturais por um método totalmente diferente daquele usado pelo TEM. No MEV, um feixe de elétrons com $\approx 1\ \mu m$ de diâmetro varre repetidamente a superfície da amostra. Pequenas variações na topografia da superfície produzem variações notáveis na intensidade do feixe de *elétrons secundários* – elétrons ejetados da superfície da amostra em função da colisão com os *elétrons primários* do feixe eletrônico. O sinal do feixe de elétrons secundários é exibido em uma tela de televisão em um padrão de varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra. A ampliação possível com o MEV é limitada pela largura do feixe, e é consideravelmente melhor do que a com o microscópio óptico, porém menor do que a com o TEM. A característica importante de uma imagem do MEV é que ela se parece com uma imagem visual de uma peça em escala grande. Por exemplo, um pequeno pedaço de rocha lunar (Figura 4.31) tem formato claramente esférico. O MEV é especialmente útil para inspeções convenientes de estruturas granulares. A Fi-

(a)

(b)

(c)

Figura 4.29 (a) Imagem do TEM de um campo de tensão ao redor de pequenos círculos de discordância em uma liga de zircônio. Esses círculos resultam da condensação de defeitos pontuais (átomos intersticiais ou vacâncias) após irradiação com nêutrons. (b) Floresta de discordâncias em um aço inoxidável vista por um TEM. (c) Imagem de TEM de um contorno de grão. As linhas paralelas identificam o contorno. Uma discordância cruzando o contorno é rotulada como 'D'. [(a) De A. Riley e P. J. Grundy, *Phys. Status Solidi* (a) 14, 239 (1972). (b) Cortesia de Chuck Echer, Lawrence Berkeley National Laboratory, National Center for Electron Microscopy. (c) De P. H. Pumphrey e H. Gleiter, *Philos. Mag. 30*, 593 (1974).]

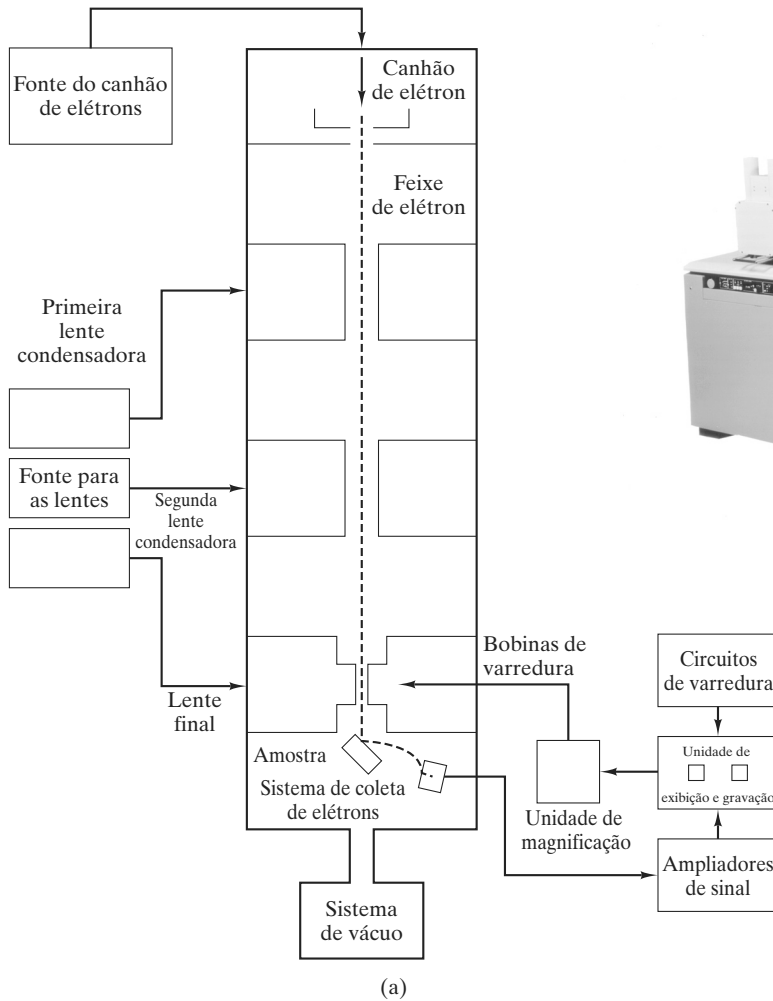



Figura 4.30 (a) Esquema do desenho de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). (De V. A. Phillips, *Modern Metallographic Techniques and Their Applications*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1971.) (b) Um MEV comercial. (Cortesia da Hitachi Scientific Instruments.)

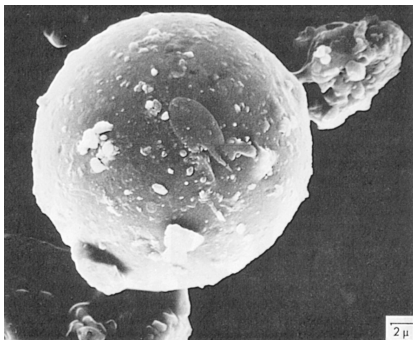



Figura 4.31 Imagem de MEV de uma rocha lunar de 23 μm de diâmetro da missão Apollo 11. O MEV oferece uma imagem com profundidade, ao contrário das micrografias ópticas (veja, por exemplo, a Figura 4.18). A forma esférica indica um processo de fusão prévio. (De V. A. Phillips, *Modern Metallographic Techniques and Their Applications*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1971.)

Figura 4.32 Imagem de MEV de uma superfície de metal fraturada (aço inoxidável tipo 304). (De *Metals Handbook*, 8. ed., "Fractography and Atlas of Fractographs", Ohio: American Society for Metals, Metals Park, vol. 9, 1974.)

gura 4.32 revela essa estrutura em uma superfície de metal fraturada. A profundidade de campo do MEV permite a inspeção dessa superfície irregular. O microscópio óptico exige superfícies planas, polidas (por exemplo, a Figura 4.18). Além da conveniência de evitar o polimento da amostra, a superfície com fratura irregular pode revelar informações sobre a natureza do mecanismo de fratura. Uma característica adicional do MEV permite a monitoração de variações de composição em escala microestrutural, como mostra a Figura 4.33. Além de ejetar elétrons secundários, o feixe de elétrons incidente do MEV gera raios X com comprimentos de onda característicos, que identificam a composição elementar do material sob estudo.

(a)

(b)

(c)

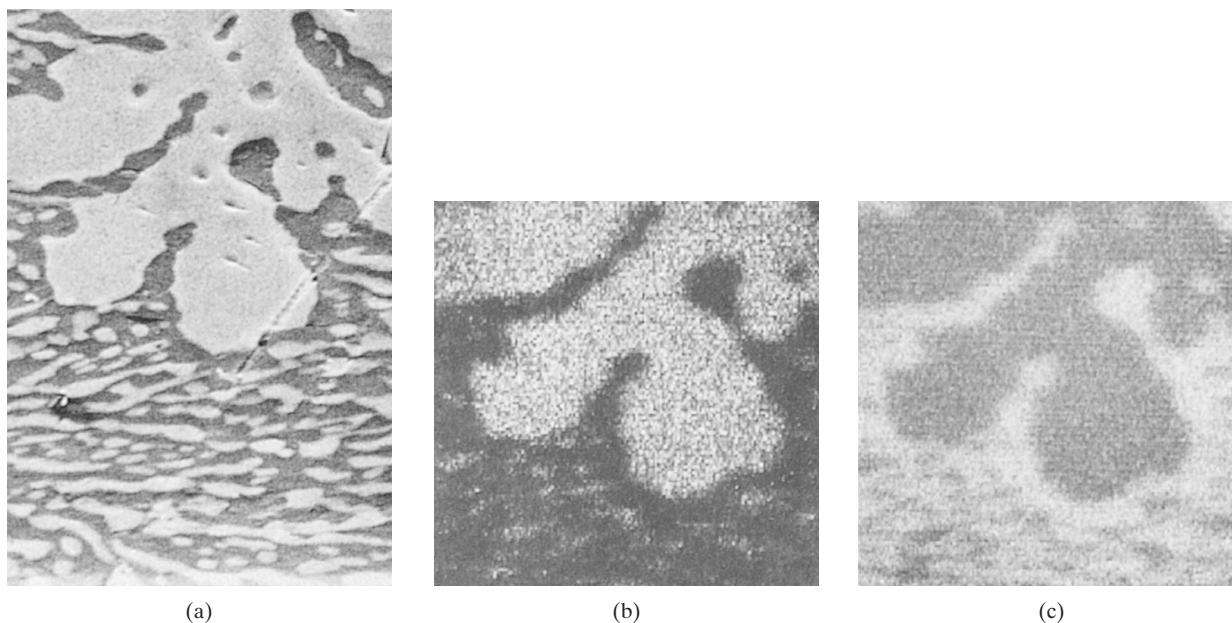



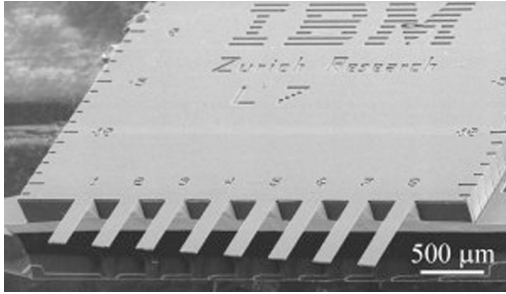
Figura 4.33 (a) Imagem de MEV da topografia de uma liga de solda de chumbo-estanho com regiões ricas em chumbo e estanho. (b) Um mapa da mesma área mostrada em (a) indicando a distribuição de chumbo (área clara) na microestrutura. A área clara corresponde a regiões emitindo raios X característicos do chumbo quando atingidas pelo feixe de elétrons da varredura. (c) Um mapa semelhante da distribuição de estanho (área clara) na microestrutura. [De J. B. Bindell, *Advanced Materials and Processes 143*, 20 (1993).]

O MUNDO DOS MATERIAIS

Nanotecnologia

Quando o presidente Clinton exaltou o potencial da *nanotecnologia* em seu discurso do Estado da União em 2000, ele introduziu um conceito científico novo e interessante a muitos membros do público em geral. Em resposta, os cientistas e engenheiros de materiais receberam bem a consciência do público de um campo que muitos deles tinham focado há anos. Muitos dos recursos estruturais no Capítulo 4 estão dentro de uma faixa de 1 a 100 nm, que agora passou a definir a *nanoescala*. Por uma questão prática, a nanotecnologia geralmente significa mais do que simplesmente observar as características nessa faixa de tamanho; em vez disso, significa o controle dessas características em um projeto de engenharia funcional.

O conceito de realizar ciência e engenharia em nanoescala originou-se com uma famosa palestra do físico Richard Feynman, em 1959, intitulada "Há muito espaço lá embaixo". Esforços pioneiros subseqüentes, envolvendo imagens atômicas e nanofabricação, justificaram o impulso presidencial em 2000 que foi manifestado no U.S. National Nanotechnology Initiative e esforços semelhantes na Europa e no Japão. Um bom exemplo da nanotecnologia aparece a seguir [ou seja, alavancas nanométricas semelhantes às que são usadas nos microscópios de força atômica (AFM) introduzidos na Seção 4.6]. Conforme indicamos nessa seção, a sonda aguda do AFM é montada sobre uma fina alavanca semelhante a uma pequena agulha de fonógrafo no braço de um toca-discos antigo. Essas alavancas têm se tornado cada vez menores, com os pesquisadores no IBM Zurich Research Laboratory, berço do microscópio em escala atômica, geralmente liderando a corrida. No caso mostrado aqui, as alavancas possuem 500 nanometros de extensão por 100 nanometros de largura, e a aplicação é medir a deflexão de alavancas cobertas com cadeias de DNA quando expostas a um ambiente de outras moléculas de DNA. Desse modo, as alavancas cobertas podem servir como sondas sensíveis para seqüências específicas de DNA, uma aplicação importante para o campo da biotecnologia.

Os cientistas e engenheiros de materiais geralmente estão interessados em mais do que apenas criar dispositivos em escala espetacularmente pequena. Como vimos no Capítulo 1, a relação entre estrutura e propriedades é essencial para o campo da engenharia e ciência dos materiais. A importância da nanoescala para essa relação está se tornando cada vez mais evidente para os pesquisadores. As propriedades mecânicas, especialmente a resistência, podem ser melhoradas significativamente quando os tamanhos de grão podem ser mantidos a 100 nm e abaixo. No Capítulo 17, veremos que poços, fios e pontos quânticos em escala nanométrica podem oferecer velocidades de operação excepcionalmente

(Cortesia da International Business Machines Corporation. Não é permitido o uso sem autorização.)

altas para os dispositivos semicondutores. Outros pesquisadores estão descobrindo que os pontos quânticos também oferecem propriedades ópticas únicas. Em geral, o progresso constante na miniaturização dos circuitos integrados, conforme relatado no Capítulo 17, está exibindo a mudança da escala do micrometro para a escala do nanometro.

O TEM convencional é usado para obter imagens de características microestruturais. Diversos exemplos foram oferecidos e, como dissemos anteriormente, a resolução desses instrumentos é de aproximadamente 1 nm. Os refinamentos mais sofisticados do desenho da coluna de elétrons pode melhorar a resolução em uma ordem de grandeza, produzindo o que pode ser descrito com mais precisão como um **microscópio eletrônico de resolução atômica**. As micrografias na abertura dos capítulos 3 e 4 são exemplos da microscopia em resolução atômica.

Nos últimos anos, surgiu um projeto de microscópio radicalmente diferente, possibilitando a observação do arranjo de empacotamento dos átomos em uma superfície sólida. O **microscópio de varredura de tunelamento** (STM) é o primeiro de uma nova família de instrumentos capazes de fornecer imagens diretas de padrões de empacotamento atômico individuais. (Ao contrário, as imagens do microscópio eletrônico de resolução atômica, como a micrografia na abertura do capítulo, representam uma 'média' de várias camadas atômicas adjacentes dentro da espessura de uma amostra fina.) O nome STM vem do deslocamento x-y (varredura) de uma ponta de metal aguda perto da superfície de uma amostra condutora, levando a uma corrente elétrica mensurável por causa do efeito quântico do *tunelamento* de elétrons perto da superfície. Para separações em torno de 0,5 nm, um potencial aplicado de dezenas de milivolts ocasiona fluxos de corrente de nanoampéres. A distância vertical da agulha (direção z) acima da superfície é continuamente ajustada para manter uma corrente de tunelamento constante. A topografia da superfície é o registro da trajetória da ponta (Figura 4.34).

Finalmente, o **microscópio de força atômica** (AFM) é uma derivação importante do STM. O AFM é baseado no conceito de que a superfície atômica poderia ser investigada usando uma força além da corrente. Essa hipótese foi confirmada demonstrando-se que uma pequena alavanca pode ser construída para ter uma constante elástica mais fraca do que da mola equivalente à ligação entre átomos adjacentes (Figura 4.35). Por exemplo, a constante da força interatômica normalmente é de 1 N/m, numericamente semelhante a um pedaço de chapa de alumínio comum com 4 mm de extensão e 1 mm de largura. Essa equivalência mecânica permite que uma ponta afiada crie imagens de materiais condutores e não condutores. (O STM é limitado a materiais com um nível de condutividade significativo.)

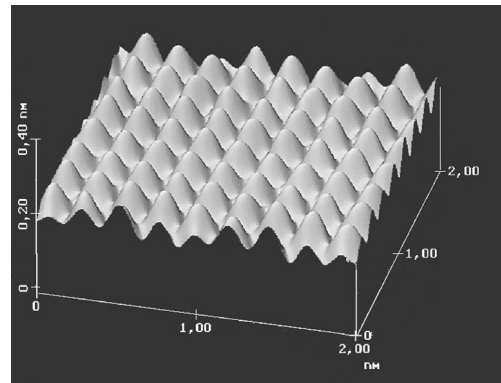



Figura 4.34 Micrografia de varredura de tunelamento de um defeito de um átomo intersticial na superfície do grafite. [De T. L. Altshuler, *Advanced Materials and Processes 140*, 18 (1991).]

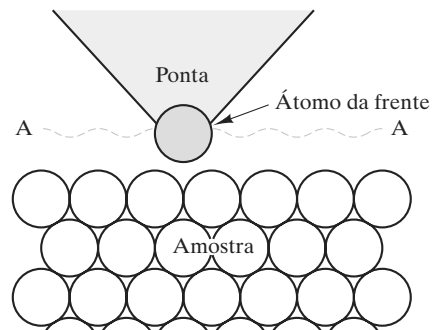



Figura 4.35 Esquema do princípio pelo qual a ponta de sonda de um microscópio STM ou AFM opera. A ponta aguda segue o contorno A–A enquanto mantém uma corrente de tunelamento constante (no STM) ou uma força constante (no AFM). O STM exige uma amostra condutora, enquanto o AFM também pode inspecionar isolantes.

EXEMPLO DE PROBLEMA 4.8

A imagem de contraste no TEM é resultante da difração eletrônica. Qual é o ângulo de difração para elétrons de 100 keV ($\lambda = 3{,}7 \times 10^{-3}$ nm) sendo difratados de planos (111) em uma amostra de alumínio?

SOLUÇÃO

Voltando à lei de Bragg, da Seção 3.7, obtemos

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta.$$

Para $n = 1$ (ou seja, considerando a difração de primeira ordem),

$$\theta = \text{arcsen}\frac{\lambda}{2d}.$$

Pelo Exemplo de Problema 3.21,

$$d_{111} = \frac{0{,}404 \text{ nm}}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}} = 0{,}234 \text{ nm},$$

que gera

$$\theta = \text{arcsen}\frac{3{,}7\times 10^{-3} \text{ nm}}{2\times 0{,}234 \text{ nm}} = 0{,}453°.$$

O ângulo de difração (2θ) definido na Figura 3.36 é, então,

$$2\theta = 2(0{,}453°) = 0{,}906°.$$

Nota: Esse ângulo caracteristicamente pequeno para difração eletrônica pode ser comparado com o ângulo tipicamente grande (38,6°) para a difração de raios X do mesmo sistema mostrado na Figura 3.39.

PROBLEMA PRÁTICO 4.8

No Exemplo de Problema 4.8, calculamos o ângulo de difração (2θ) para elétrons de 100 keV difratados de planos (111) no alumínio. Qual seria o ângulo de difração dos **(a)** planos (200) e **(b)** planos (220)?

RESUMO

Nenhum material real usado na engenharia é tão perfeito quanto as descrições estruturais do Capítulo 3. Sempre existe alguma contaminação na forma de solução sólida. Quando os átomos de impureza, ou solutos, são semelhantes aos átomos do solvente, ocorre a solução substitucional, em que os átomos da impureza repousam em sítios da rede cristalina. A solução intersticial ocorre quando um átomo do soluto é pequeno o suficiente para ocupar espaços vagos entre átomos adjacentes na estrutura cristalina. A solução sólida nos compostos iônicos precisa considerar a neutralidade de carga do material como um todo.

Defeitos pontuais podem ser a falta de átomos ou íons (vacâncias) ou átomos ou íons extras (intersticiais). A neutralidade de carga precisa ser mantida localmente para estruturas de defeito pontual nos compostos iônicos.

Defeitos lineares, ou discordâncias, correspondem a um semiplano extra de átomos em um cristal que, afora isso, seria perfeito. Embora estruturas com discordâncias possam ser complexas, elas também podem ser caracterizadas por um parâmetro simples, o vetor de Burgers.

Os defeitos planares incluem qualquer superfície de contorno ao redor de uma estrutura cristalina. Contornos gêmeos (ou de macla) dividem duas regiões de imagem em espelho. A superfície externa possui uma estrutura característica que envolve um elaborado sistema de elevações. A característica microestrutural predominante para muitos materiais da engenharia é a estrutura granular, em que cada grão é uma região com uma orientação cristalina característica. Um número de tamanho de grão (G) é usado para quantificar essa microestrutura. A estrutura da região de divergência entre grãos adjacentes (ou seja, o contorno de grão) depende da orientação relativa deles.

Os sólidos não-cristalinos, em escala atômica, não possuem nenhuma ordem de longo alcance (LRO), mas podem exibir uma ordem de curto alcance (SRO) associada aos blocos de montagem estruturais, como o tetraedro SiO_4^{4-}. Com relação a uma estrutura perfeitamente aleatória, pode-se definir a solução sólida, assim como foi feito com as estruturas perfeitamente cristalinas. Recentemente, encontrou-se uma ordem aleatória média para a distribuição de íons modificadores, como Na^+ e Ca^{2+} nos vidros de silicatos.

Os microscópios óptico e eletrônico são ferramentas poderosas para observar a ordem e a desordem estrutural. O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) usa o contraste de difração para obter imagens com alta ampliação (por exemplo, 100.000×) de defeitos como discordâncias. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) produz imagens de aparência tridimensional de características microestruturais, como superfícies de fraturas. Analisando a emissão de raios X característica, a composição química microestrutural pode ser estudada. O que há de mais moderno no projeto do TEM é representado pelo microscópio eletrônico de resolução atômica. Uma nova técnica revolucionária para o projeto de microscópios resultou no microscópio de varredura de tunelamento (STM) e no microscópio de força atômica (AFM), que oferecem imagens diretas de padrões de empilhamento atômico individuais.

PRINCIPAIS TERMOS

composto não-estequiométrico (82)
contorno de grão (87)
contorno gêmeo (87)
contorno inclinado (87)
defeito de Frenkel (84)
defeito de Schottky (84)
defeito linear (84)
defeito planar (87)
defeito pontual (83)
discordância (84)
discordância de aresta (85)
discordância de contorno de grão (GBD) (88)
discordância espiral (85)
discordância mista (85)
grão (87)
interstício (83)
metal amorfo (91)
microscópio de força atômica (AFM) (97)
microscópio de varredura de tunelamento (STM) (97)
microscópio eletrônico de resolução atômica (97)
microscópio eletrônico de transmissão (TEM) (93)
microscópio eletrônico de varredura (MEV) (94)
microscópio óptico (93)
modelo de Bernal (91)
modelo de Hirth–Pound (87)
modelo de Zachariasen (91)
número de tamanho de grão (89)
ordem de curto alcance (91)
ordem de longo alcance (91)
ordem de médio alcance (92)
rede de sítios coincidentes (RSC) (88)
regras de Hume-Rothery (81)
semicondutor amorfo (91)
sólido não-cristalino (91)
solução sólida (80)
solução sólida aleatória (81)
solução sólida de interstício (82)
solução sólida ordenada (81)
solução sólida substitucional (80)
soluto (80)
solvente (80)
teoria de rede aleatória (91)
vacância (83)
vetor de Burgers (85)
vidro de óxido (91)

REFERÊNCIAS

CHIANG, Y; BIRNIE III, DP; KINGERY, WD. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

HULL, D; BACON, DJ. *Introduction to Dislocations*, 4. ed. Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 2001.

WILLIAMS, DB; PELTON, AR; GRONSKY, R (eds.). *Images of Materials*, Nova York: Oxford University Press, 1991. Um belo e abrangente exemplo das ferramentas microscópicas disponíveis para a caracterização dos materiais.

PROBLEMAS

Seção 4.1 • A solução sólida – imperfeição química

4.1. No Capítulo 9, encontraremos um diagrama de fase para o sistema Al–Cu, que indica que esses dois metais não formam uma solução sólida completa. Quais das regras de Hume-Rothery identificadas para o Al–Cu são violadas? (Para dados de eletronegatividade relativos à regra 3, consulte a Figura 2.21.)

4.2. Para o sistema Al–Mg com um diagrama de fase no Capítulo 9 mostrando solução sólida incompleta, quais das regras de Hume-Rothery são violadas? (Veja o Problema 4.1.)

4.3. Para o sistema Cu–Zn com um diagrama de fase no Capítulo 9 mostrando solução sólida incompleta, quais das regras Hume-Rothery são violadas? (Veja o Problema 4.1.)

4.4. Para o sistema Pb–Sn com um diagrama de fase no Capítulo 9 mostrando solução sólida incompleta, quais das regras de Hume-Rothery são violadas? (Veja o Problema 4.1.)

4.5. Desenhe o padrão de átomos no plano (111) da liga de $AuCu_3$ mostrada na Figura 4.3. (Mostre uma região de pelo menos cinco átomos de largura por cinco átomos de altura.)

4.6. Desenhe o padrão de átomos no plano (110) da liga de $AuCu_3$ mostrada na Figura 4.3. (Mostre uma região de pelo menos cinco átomos de largura por cinco átomos de altura.)

4.7. Desenhe o padrão de átomos no plano (200) da liga de $AuCu_3$ mostrada na Figura 4.3. (Mostre uma região de pelo menos cinco átomos de largura por cinco átomos de altura.)

4.8. Quais são os sítios equivalentes para o $AuCu_3$ ordenado? (Figura 4.3). (Observe o Problema 3.56.)

4.9. Embora as regras de Hume-Rothery se apliquem estritamente apenas a metais, o conceito da semelhança de cátions corresponde à solubilidade completa do NiO no MgO (Figura 4.5). Calcule a diferença percentual entre tamanhos dos cátions nesse caso.

4.10. Calcule a diferença percentual entre tamanhos dos cátions para o Al_2O_3 no MgO (Figura 4.6), um sistema que não exibe solubilidade sólida completa.

4.11. Calcule o número de vagas de Mg^{2+} produzidas pela solubilidade de 1 mol de Al_2O_3 em 99 mol de MgO (veja a Figura 4.6).

4.12. Calcule o número de vacâncias de Fe^{2+} em 1 mol de $Fe_{0,95}O$ (veja a Figura 4.7).

4.13. Na Parte III do texto, interessaremo-nos especialmente por semicondutores 'dopados', onde pequenos níveis de impurezas são acrescentados a um semicondutor essencialmente puro a fim de produzir propriedades elétricas desejáveis. Para o silício com 5 x 10^{21} átomos de alumínio por metro cúbico em solução sólida, calcule **(a)** a porcentagem atômica dos átomos de alumínio e **(b)** a porcentagem em peso dos átomos de alumínio.

4.14. Para 5 x 10^{21} átomos de alumínio/m^3 em solução sólida no germânio, calcule **(a)** a porcentagem atômica dos átomos de alumínio e **(b)** o percentual em peso dos átomos de alumínio.

4.15. Para 5 x 10^{21} átomos de fósforo/m^3 em solução sólida no silício, calcule **(a)** a porcentagem atômica dos átomos de fósforo e **(b)** a porcentagem em peso dos átomos de fósforo.

4.16. Um modo de determinar um modelo de defeito estrutural (como aquele mostrado na Figura 4.6 para uma solução sólida de Al_2O_3 no MgO) é fazer medidas de densidade cuidadosas. Qual seria a mudança percentual na densidade para uma solução de 5% de Al_2O_3 no MgO (em comparação com o MgO puro, sem defeito)?

Seção 4.2 • Defeitos pontuais – imperfeições de dimensão zero

4.17. Calcule a densidade dos locais vagos (em m^{-3}) em um monocristal de silício se a fração de sítios da rede vagos for 1×10^{-7}.

4.18. Calcule a densidade dos sítios vagos (em m^{-3}) em um monocristal de germânio se a fração dos sítios vagos da rede for 1×10^{-7}.

4.19. Calcule a densidade dos pares de Schottky (em m^{-3}) no MgO se a fração de sítios vagos da rede for 5×10^{-6}. (A densidade do MgO é 3,60 g/cm^3.)

4.20. Calcule a densidade dos pares de Schottky (em m^{-3}) no CaO se a fração de sítios vagos da rede for 5×10^{-6}. (A densidade do CaO é 3,45 g/cm^3.)

Seção 4.3 • Defeitos lineares ou discordâncias – imperfeições unidimensionais

4.21. A energia necessária para gerar uma discordância é proporcional ao quadrado do tamanho do vetor de Burgers, $|\mathbf{b}|^2$. Essa relação significa que as discordâncias mais estáveis (menor energia) têm o tamanho mínimo, $|\mathbf{b}|$. Para a estrutura metálica ccc, calcule (em relação a $E_{\mathbf{b}=[111]}$) as energias de discordância para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[110]}$ e **(b)** $E_{\mathbf{b}=[100]}$.

4.22. Os comentários no Problema 4.21 também se aplicam para a estrutura metálica cfc. Calcule (em relação a $E_{\mathbf{b}=[110]}$) as energias de discordância para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[111]}$ e **(b)** $E_{\mathbf{b}=[100]}$.

4.23. Os comentários no Problema 4.21 também se aplicam para a estrutura metálica hc. Calcule (em relação a $E_{\mathbf{b}=[11\bar{2}0]}$) as energias de discordância para **(a)** $E_{\mathbf{b}=[1\bar{1}00]}$ e **(b)** $E_{\mathbf{b}=[0001]}$.

•4.24. A Figura 4.14 ilustra como um vetor de Burgers pode ser desmembrado em vetores parciais. O vetor de Burgers para um metal cfc pode ser desmembrado em dois parciais. **(a)** Desenhe os vetores parciais em relação à discordância total, e **(b)** identifique a magnitude e a orientação cristalográfica de cada vetor parcial.

Seção 4.4 • Defeitos planares – imperfeições bidimensionais

4.25. Determine o número de tamanho de grão, G, para a microestrutura mostrada na Figura 4.18. (Tenha em mente que a resposta precisa dependerá de sua escolha de uma área de amostragem.)

4.26. Calcule o número de tamanho de grão para as microestruturas nas Figuras 1.20a e c dado que as ampliações são de 160× e 330×, respectivamente.

4.27. Usando a Equação 4.2, estime o diâmetro médio de grão das Figuras 1.20a e c usando corte de 'linhas aleatórias' pela diagonal de cada figura a partir de seu canto inferior esquerdo até seu canto superior direito. (Veja as ampliações no Problema 4.26.)

•4.28. Observe, na Figura 4.21, que as regiões cristalinas na estrutura cfc são representadas por uma estrutura poliédrica repetitiva, que é uma alternativa para a nossa configuração normal de célula unitária. Em outras palavras, a estrutura cfc pode ser igualmente representada pelo

preenchimento de espaço através do empilhamento de poliedros regulares (tetraedros e octaedros em uma razão de 2:1). **(a)** Desenhe um tetraedro (figura de quatro lados) típico em um esboço de perspectiva, como o que aparece na Figura 3.5a. **(b)** De modo semelhante, mostre um octaedro (figura de oito lados) típico. (Observe também o Problema 3.63.)

4.29. Demonstre que o ângulo de inclinação para o limite $\Sigma 5$ é definido por $\theta = 2 \arctan(1/3)$, como implicado no texto. (**Dica:** Gire duas redes quadradas superpostas por 36,9° sobre determinado ponto comum e observe a direção correspondente à metade do ângulo de rotação.)

4.30. Mostre que o ângulo de inclinação para o contorno de grão $\Sigma 13$ é definido por $\theta = 2 \arctan(1/5) = 22{,}6°$. (Observe o Problema 4.29.)

Seção 4.5 • Sólidos não-cristalinos – imperfeições tridimensionais

4.31. A Figura 4.23b é um esquema útil para o vidro simples de B_2O_3, composto de anéis de triângulos BO_3^{3-}. Para apreciar a abertura dessa estrutura de vidro, calcule o tamanho do interstício (ou seja, do maior círculo inscrito) do anel regular com seis unidades de triângulos BO_3^{3-}.

4.32. Nos silicatos amorfos, uma indicação útil da falta de cristalinidade são as 'estatísticas de anel'. Para a ilustração esquemática na Figura 4.23b, desenhe um histograma dos anéis de n membros de íons O^{2-}, onde n = número de íons O^{2-} em uma trajetória ao redor de um interstício vago na estrutura da rede. [*Nota:* Na Figura 4.23a, todos os anéis são de seis unidades ($n = 6$).] (**Dica:** Ignore os anéis incompletos na aresta da ilustração.)

•4.33. No Problema 4.28, um tetraedro e um octaedro foram identificados como poliedros apropriados para definir uma estrutura cfc. Para a estrutura hc, o tetraedro e o octaedro também são poliedros apropriados. **(a)** Esboce um tetraedro típico em um esboço em perspectiva, como aquele mostrado na Figura 3.6a. **(b)** Da mesma forma, mostre um octaedro típico. (Naturalmente, estamos lidando com um sólido cristalino neste exemplo. Mas, como mostra a Figura 4.24, o metal amorfo, não-cristalino, tem um intervalo de tais poliedros que preenchem o espaço.)

•4.34. Existem vários poliedros que podem ocorrer nos contornos de grão, conforme discutimos em relação à Figura 4.21. O tetraedro e o octaedro tratados nos Problemas 4.28 e 4.33 são os mais simples. O próximo mais simples é a bipirâmide pentagonal, que consiste em dez faces triangulares eqüiláteras. Desenhe esse poliedro da forma mais precisa que puder.

4.35. Esboce alguns octaedros CaO_6 adjacentes no padrão mostrado na Figura 4.26. Indique a menor distância entre $Ca^{2+} – Ca^{2+}$ vizinhos, R_1, e a segunda menor distância entre $Ca^{2+} – Ca^{2+}$ vizinhos, R_2.

4.36. Medidas de difração no vidro de $CaO–SiO_2$ representadas pela Figura 4.26 mostram que a menor distância entre $Ca^{2+} – Ca^{2+}$ vizinhos, R_1, é 0,375 nm. Qual seria a segunda menor distância entre $Ca^{2+} – Ca^{2+}$ vizinhos, R_2? (Observe os resultados do Problema 4.35.)

Seção 4.6 • Microscopia

4.37. Suponha que o microscópio eletrônico da Figura 4.27c seja usado para criar um padrão simples de pontos de difração (em vez de uma imagem microestrutural ampliada) desligando as lentes de ampliação eletromagnéticas. O resultado é semelhante ao experimento de raios X de Laue, descrito na Seção 3.7, mas com valores de 2θ muito pequenos. Se a amostra de alumínio descrita no Exemplo de Problema 4.8 e no Problema Prático 4.8 estiver a 1 m da placa fotográfica, **(a)** a que distância o ponto de difração (111) estará do feixe direto (não difratado)? Repita a parte (a) para **(b)** o ponto (200) e **(c)** o ponto (220).

4.38. Repita o Problema 4.37 para **(a)** o ponto (110), para **(b)** o ponto (200) e para **(c)** o ponto (211) produzido, substituindo a amostra de alumínio por um composto de ferro α.

4.39. Um microscópio eletrônico de transmissão é usado para produzir um padrão de anel de difração para uma amostra fina e policristalina de cobre. O anel (111) está a 12 mm do centro do filme (correspondente ao feixe transmitido não-difratado). A que distância o anel (200) estaria do centro do filme?

4.40. A análise microquímica discutida em relação à Figura 4.33 é baseada em raios X de comprimentos de onda característicos. Conforme discutiremos no Capítulo 16, sobre propriedades ópticas, um raio X com comprimento de onda específico é equivalente a um fóton de energia específica. Os fótons de raio X característicos são produzidos por uma transição de elétrons entre dois níveis de energia em um dado átomo. Para o estanho, os níveis de energia eletrônica são os seguintes:

Camada eletrônica	Energia eletrônica
K	–29.199 eV
L	–3.929 eV
M	–709 eV

Qual transição de elétrons produz o fóton K_α característico com energia de 25.270 eV?

4.41. Repita o Problema 4.40, calculando a transição eletrônica para o chumbo em que um fóton L_α característico com energia de 10.553 eV é usado para a microanálise. Os dados relevantes são os seguintes:

Camada eletrônica	Energia eletrônica
K	–88.018 eV
L	–13.773 eV
M	–3.220 eV

4.42. **(a)** Dadas apenas as informações dos problemas 4.40 e 4.41, determine se um fóton de raio X característico de 28.490 eV seria produzido pelo estanho ou pelo chumbo. **(b)** Qual transição eletrônica produz o fóton característico em (a)?

4.43. O princípio do Problema 4.40 ajuda a explicar a natureza da fonte de raios X introduzida na Seção 3.7 sobre difração de raios X. A radiação K_α característica do cobre é emitida de um tubo de raios X como resultado de um feixe de elétrons atingindo um alvo de cobre. Especificamente, a radiação $CuK_{\alpha 1}$ (conforme definida no Problema 3.93) é resultante de uma transição de L para K. Com os dados a seguir, calcule a energia de um fóton $CuK_{\alpha 1}$:

Camada eletrônica	Energia eletrônica
K	–8.982 eV
L	–993 eV

4.44. Dado que o comprimento de onda de um fóton é $\lambda = (hc)/E$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e E é a energia do fóton, use o resultado do Problema 4.43 para demonstrar que $\lambda(CuK_{\alpha 1}) = 0{,}15406$ nm.

4.45. Conforme discutimos no Problema 4.43, a radiação K_α característica do cromo é emitida a partir de um tubo de raios X como resultado de um feixe de elétrons atingindo um alvo de cromo. Com os dados a seguir, calcule a energia de um fóton de $CrK_{\alpha 1}$:

Camada eletrônica	Energia eletrônica
K	–5.990 eV
L	–574,4 eV

4.46 Assim como no Problema 4.44, use o resultado do Problema 4.45 para demonstrar que $\lambda\ (CrK_{\alpha 1}) = 0{,}22897$ nm.

Capítulo 5 Difusão

Além da supercondutividade e um alto ponto de fusão, que levam a diversas aplicações industriais importantes, o nióbio é um metal que forma coberturas de óxido prontamente pela interdifusão de átomos de oxigênio e nióbio perto da superfície do metal. Os fabricantes de jóias usam essa propriedade para produzir projetos de brincos bem coloridos. (Cortesia da Teledyne Wah Chang, Albany, OR.)

Durante a produção e a aplicação, a composição química dos materiais da engenharia normalmente é alterada como resultado do movimento dos átomos, ou *difusão no estado sólido*. Em alguns casos, os átomos são redistribuídos dentro da microestrutura do material. Em outros, são acrescentados a partir do ambiente do material, ou os átomos do material podem ser descarregados para o ambiente. Compreender a natureza de seu movimento dentro do material pode ter importância crítica tanto na produção do material quanto na aplicação bem-sucedida dentro de um projeto da engenharia.

No Capítulo 4, fomos apresentados a uma série de defeitos pontuais, como a vacância, os quais normalmente resultam da vibração térmica dos átomos no material. Neste capítulo, veremos a relação detalhada entre a temperatura e o número desses defeitos, especificamente a concentração deles, que aumenta exponencialmente com a elevação da temperatura. O fluxo de átomos nos materiais da engenharia ocorre pelo movimento de defeitos pontuais e, como resultado, a velocidade dessa difusão no estado sólido aumenta exponencialmente com a temperatura. A matemática da difusão permite uma descrição precisa da variação da composição química dentro dos materiais, como resultado de diversos processos de difusão. Um exemplo importante é a *carbonetação* dos aços, na qual a superfície é enrijecida pela difusão dos átomos de carbono a partir de um ambiente rico em carbono.

Depois de algum tempo, o perfil de concentração química dentro de um material pode se tornar linear, e a matemática correspondente a essa *difusão de estado estacionário* é relativamente simples.

Embora geralmente consideremos a difusão dentro do volume inteiro de um material, existem alguns casos em que o transporte atômico ocorre principalmente ao longo dos contornos de grão (pela *difusão por contorno de grão*) ou ao longo da superfície do material (por *difusão superficial*).

5.1 Processos termicamente ativados

Uma grande quantidade de processos na engenharia e ciência dos materiais compartilha uma característica comum — a taxa (velocidade) do processo aumenta exponencialmente com a temperatura. A difusividade dos elementos nas ligas metálicas, a taxa de deformação nos materiais estruturais e a condutividade elétrica dos semicondutores são alguns exemplos abordados neste livro. A equação geral que descreve esses diversos processos tem o formato

$$\text{taxa} = Ce^{-Q/RT}, \qquad (5.1)$$

onde C é uma **constante pré-exponencial** (independentemente da temperatura), Q é a **energia de ativação**, R é a constante universal dos gases e T

é a temperatura absoluta. Deve-se observar que a constante universal dos gases é tão importante para o estado sólido quanto para o gasoso. O termo *constante dos gases* deriva de seu papel na lei dos gases ideais ($pV = nRT$) e equações relacionadas da fase gasosa. Na verdade, R é uma constante fundamental que aparece constantemente neste livro dedicado ao estado sólido.

A Equação 5.1 geralmente é conhecida como **equação de Arrhenius***. Tomando o logaritmo de cada lado da Equação 5.1, obtemos

$$\ln(\text{taxa}) = \ln C - \frac{Q}{R}\frac{1}{T}. \qquad (5.2)$$

Fazendo um gráfico em escala semilogarítmica de ln(taxa) *versus* o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$), obtém-se uma linha reta dos dados da taxa (Figura 5.1). A inclinação do **gráfico de Arrhenius** resultante é $-Q/R$. A extrapolação do gráfico de Arrhenius para $1/T = 0$ (ou $T = \infty$) nos dá uma interceptação igual a ln C.

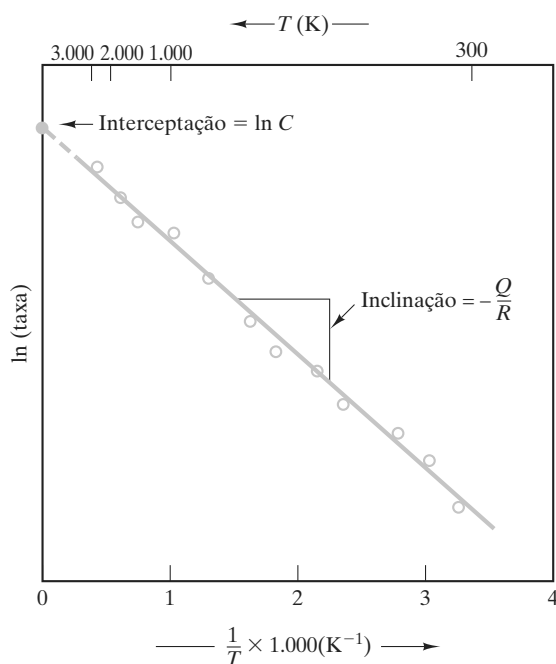



Figura 5.1 Gráfico de Arrhenius típico dos dados em comparação com a Equação 5.2. A inclinação é igual a $-Q/R$, e a interceptação (em $1/T = 0$) é ln C.

O resultado experimental da Figura 5.1 é muito poderoso. O conhecimento das magnitudes das taxas de processo em duas temperaturas quaisquer permite que a taxa em uma terceira temperatura (no intervalo linear do gráfico) seja determinada. De modo semelhante, conhecer uma taxa de processo em qualquer temperatura e a energia de ativação, Q, permite determinar a taxa em qualquer outra temperatura. Um uso comum do gráfico de Arrhenius é obter um valor de Q a partir da medida da inclinação do gráfico. Esse valor de energia de ativação pode indicar o mecanismo do processo. Resumindo, a Equação 5.2 contém duas constantes. Portanto, somente duas observações experimentais são exigidas para determiná-las.

Para apreciar por que os dados de taxa mostram o comportamento característico da Figura 5.1, temos de explorar o conceito da energia de ativação, Q. Conforme usada na Equação 5.1, Q tem unidades de energia por mol. É possível reescrever essa equação dividindo tanto Q quanto R pelo número de Avogadro (N_{AV}), gerando

$$\text{taxa} = Ce^{-q/kT}, \qquad (5.3)$$

onde q ($= Q/N_{AV}$) é a energia de ativação por unidade de escala atômica (por exemplo, átomo, elétron e íon) e k ($= R/N_{AV}$) é a constante de Boltzmann** ($1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K). A Equação 5.3 provê uma comparação interessante com o extremo de alta energia da **distribuição de Maxwell–Boltzmann***** das energias moleculares nos gases,

$$P \propto e^{-\Delta E/kT}, \qquad (5.4)$$

onde P é a probabilidade de encontrar uma molécula em uma energia ΔE maior que a energia média característica de uma temperatura particular, T. Aqui está a dica para a natureza da energia de ativação. Ela é a barreira de energia que precisa ser superada pela **ativação térmica**. Embora a Equação 5.4 tenha sido desenvolvida originalmente para gases, ela se aplica a sólidos também. Quando a temperatura aumenta, um número maior de átomos (ou qualquer outra espécie envolvida em determinado processo, como elétrons ou íons) está disponível para superar determinada barreira de energia, q. A Figura 5.2 mostra o *caminho de um processo* em que um único átomo supera uma barreira de energia, q. A Figura 5.3 mostra um

* Svante August Arrhenius (1859–1927), químico sueco, deixou diversas contribuições para a físico-química, incluindo a demonstração experimental da Equação 5.1 para as taxas de reação química.

** Ludwig Edward Boltzmann (1844–1906), físico austríaco, está associado a muitas das maiores realizações científicas do século XIX (antes do desenvolvimento da física moderna). A constante que recebe seu nome desempenha um papel central na formulação estatística da segunda lei da termodinâmica. Algumas idéias são difíceis de se abandonar. A equação de sua segunda lei está esculpida em sua lápide.

*** James Clerk Maxwell (1831–1879), matemático e físico escocês, foi um indivíduo incrivelmente brilhante e produtivo. Suas equações do eletromagnetismo estão entre as mais elegantes em toda a ciência. Ele desenvolveu a teoria cinética dos gases (incluindo a Equação 5.4), independentemente de seu contemporâneo, Ludwig Edward Boltzmann.

modelo mecânico simples de energia de ativação, em que uma caixa é movida de uma posição para outra passando por um aumento na energia potencial, ΔE, semelhante ao q da Figura 5.2.

Nos muitos processos descritos no texto em que uma equação de Arrhenius se aplica, valores específicos de energia de ativação serão característicos dos mecanismos do processo. Em cada caso, é útil lembrar que vários mecanismos possíveis podem estar ocorrendo simultaneamente dentro do material, e cada mecanismo tem uma energia de ativação característica. O fato de que uma energia de ativação é representativa dos dados experimentais significa apenas que um único mecanismo é dominante. Se o processo envolver várias etapas seqüenciais, a mais lenta será a **etapa limitante da taxa**. A energia de ativação da etapa limitante da taxa, então, será a energia de ativação para o processo global.

EXEMPLO DE PROBLEMA 5.1

A taxa em que uma liga de metal oxida em uma atmosfera que contém oxigênio é um exemplo típico da utilidade prática da equação de Arrhenius (Equação 5.1). Por exemplo, a taxa de oxidação de uma liga de magnésio é representada por uma constante de taxa, k. O valor de k a 300 °C é $1,05 \times 10^{-8}$ kg/(m^4 · s). A 400 °C, o valor de k sobe para $2,95 \times 10^{-4}$ kg/(m^{-4} · s). Calcule a energia de ativação, Q, para esse processo de oxidação (em unidades de kJ/mol).

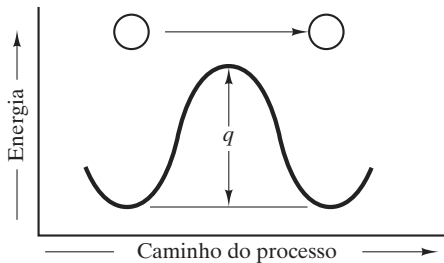



Figura 5.2 Caminho de um processo mostrando como um átomo deve superar uma energia de ativação, q, para passar de uma posição estável para uma posição adjacente semelhante.

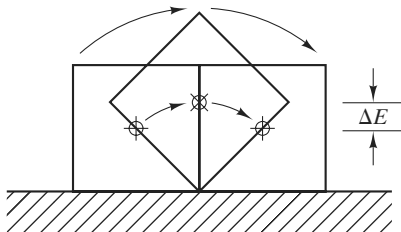



Figura 5.3 Análogo mecânico simples do caminho do processo da Figura 5.2. A caixa precisa superar um aumento na energia potencial, ΔE, a fim de passar de uma posição estável para outra.

SOLUÇÃO

Para este caso específico, a Equação 5.1 tem a forma

$$k = Ce^{-Q/RT}.$$

Tomando a razão das constantes de taxa a 300 °C (= 573 K) e 400 °C (= 673 K), cancelamos convenientemente a constante pré-exponencial desconhecida, C, e obtemos

$$\frac{2,95\times10^{-4}\ \text{kg/[m}^4\cdot\text{s]}}{1,05\times10^{-8}\ \text{kg/[m}^4\cdot\text{s]}\dfrac{e^{-Q/(8,314\ \text{J/[mol}\cdot\text{K]})(673\ \text{K})}}{e^{-Q/(8,314\ \text{J/[mol}\cdot\text{K]})(573\ \text{K})}}}$$

ou

$$2,81 \times 10^4 = e^{\{-Q/(8,314\ \text{J/[mol}\cdot\text{K]})\}\{1/(673\ \text{K})-1/(573\ \text{K})\}},$$

gerando

$$Q = 328 \times 10^3\ \text{J/mol} = 328\ \text{kJ/mol}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 5.1

Com a base fornecida pelo Exemplo de Problema 5.1, calcule o valor da constante de taxa, k, para a oxidação da liga de magnésio a 500 °C.

5.2 Produção térmica de defeitos pontuais

Os defeitos pontuais ocorrem como resultado direto da oscilação periódica, ou **vibração térmica**, dos átomos na estrutura cristalina. Quando a temperatura aumenta, a intensidade dessa vibração aumenta e, portanto, também aumentam a probabilidade de rompimento estrutural e o desenvolvimento de defeitos pontuais. Em determinada temperatura, a energia térmica de um material é fixa, mas esse é um valor médio. A energia térmica de átomos individuais varia em uma faixa grande, conforme indicado pela distribuição de Maxwell–Boltzmann. Em determinada temperatura, uma certa fração dos átomos no sólido possui energia térmica suficiente para produzir defeitos pontuais. Uma conseqüência importante da distribuição de Maxwell–Boltzmann é que essa fração aumenta exponencialmente com a temperatura absoluta. Como resultado, a concentração de defeitos pontuais aumenta exponencialmente com a temperatura; ou seja,

$$\frac{n_{\text{defeitos}}}{n_{\text{sítios}}} = Ce^{-(E_{\text{defeito}})/kT}, \tag{5.5}$$

onde $n_{\text{defeitos}}/n_{\text{sítios}}$ é a razão entre os defeitos pontuais e os sítios da rede cristalina ideal, C é uma constan-

te pré-exponencial, $E_{defeito}$ é a energia necessária para criar um único defeito pontual na estrutura cristalina, k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta.

A sensibilidade à temperatura da produção de defeitos pontuais depende do tipo de defeito considerado; ou seja, $E_{defeito}$ para produzir uma vacância em determinada estrutura cristalina é diferente de $E_{defeito}$ para produzir uma intersticialidade.

A Figura 5.4 ilustra a produção térmica de lacunas no alumínio. A pequena diferença entre a expansão térmica medida pelas dimensões totais da amostra ($\Delta L/L$) e pela difração de raios X($\Delta a/a$) é o resultado das lacunas. O valor do raio X é baseado nas dimensões de célula unitária medidas pela difração de raio X (Seção 3.7). A concentração aumentada de sítios da rede vazios (vacâncias ou lacunas) no material em temperaturas próximas ao ponto de fusão produz uma expansão térmica mensuravelmente maior, conforme medida pelas dimensões totais. A concentração de vacâncias ($n_v/n_{sítios}$) segue a expressão de Arrhenius da Equação 5.5,

$$\frac{n_v}{n_{sítios}} = Ce^{-E_V/kT}, \tag{5.6}$$

onde C é uma constante pré-exponencial e E_V é a energia de formação de uma única vacância. Conforme discutimos anteriormente, essa expressão leva a um conveniente gráfico semilogarítmico dos dados. Tomando o logaritmo de cada lado da Equação 5.6, obtemos

$$\ln \frac{n_v}{n_{sítios}} = \ln C - \frac{E_V}{k}\frac{1}{T}. \tag{5.7}$$

A Figura 5.4 mostra o gráfico linear de ln ($n_v/n_{sítios}$) *versus* $1/T$. A inclinação nesse gráfico de Arrhenius é $-E_V/k$. Esses dados experimentais indicam que a energia exigida para criar uma lacuna na estrutura cristalina do alumínio é 0,76 eV.

EXEMPLO DE PROBLEMA 5.2

A 400 °C, a fração de sítios vagos da rede do alumínio é $2{,}29 \times 10^{-5}$. Calcule a fração a 660 °C (logo abaixo de seu ponto de fusão).

SOLUÇÃO

Pela discussão no texto relativa à Figura 5.4, temos $E_V = 0{,}76$ eV. Usando a Equação 5.5, obtemos

$$\frac{n_v}{n_{sítios}} = Ce^{-E_V/kT}.$$

A 400 °C (= 673 K), obtemos

$$C = \left(\frac{n_v}{n_{sítios}}\right) = e^{+E_V/kT}$$

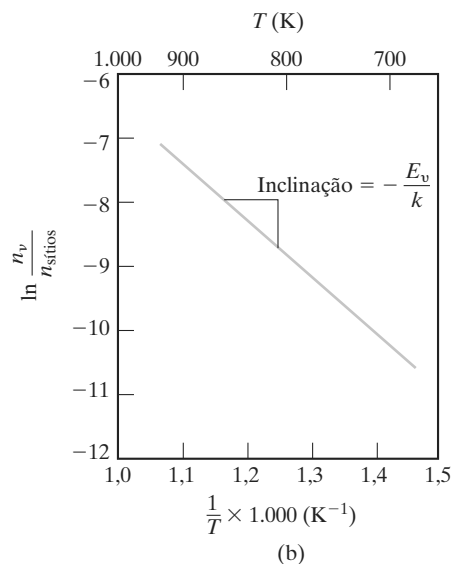
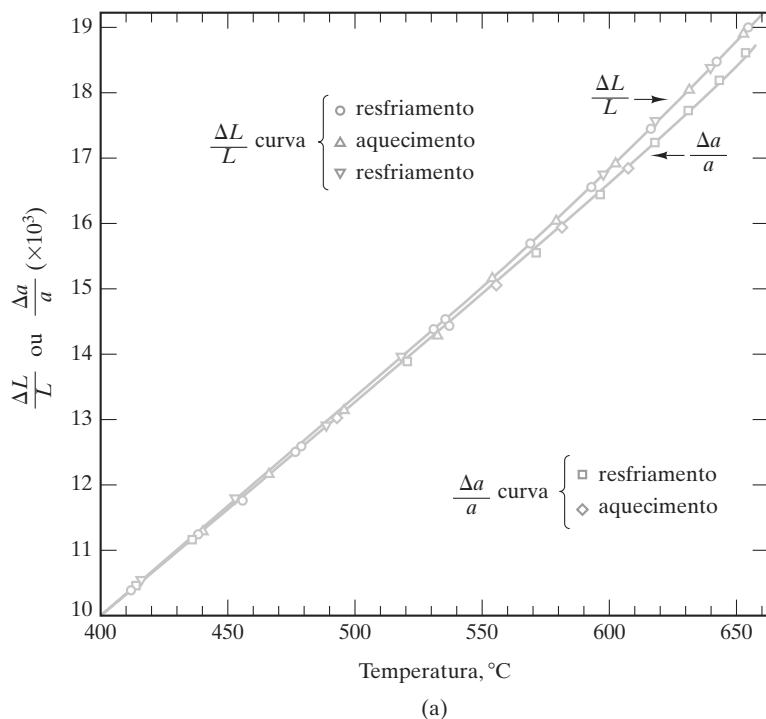



Figura 5.4 (a) A expansão térmica global ($\Delta L/L$) do alumínio é mensuravelmente maior que a expansão de parâmetro de rede ($\Delta a/a$) em temperaturas altas, pois lacunas são produzidas pela agitação térmica. (b) Um gráfico em escala semilogarítmica (tipo Arrhenius) do ln (concentração de lacunas) contra $1/T$ com base nos dados da parte (a). A inclinação do gráfico ($-E_v/k$) indica que 0,76 eV de energia é exigido para criar uma única vacância na estrutura cristalina do alumínio. (De P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1963.)

$$= (2,29 \times 10^{-5})e^{+0,76\text{ eV}/(86,2\times10^{-6}\text{ eV/K})(673\text{ K})}$$

$$= 11,2.$$

A 660 °C (= 933 K),

$$\frac{n_v}{n_{\text{sítios}}} = (11,2)e^{-0,76\text{ eV}/(86,2\times10^{-6}\text{ eV/K})(933\text{ K})}$$

$$= 8,82 \times 10^{-4},$$

ou aproximadamente nove vacâncias ocorrem a cada 10.000 sítios da rede.

PROBLEMA PRÁTICO 5.2

Calcule a fração dos sítios vagos na rede do alumínio a **(a)** 500 °C, **(b)** 200 °C e **(c)** temperatura ambiente (25 °C). (Veja o Exemplo de Problema 5.2.)

5.3 Defeitos pontuais e difusão no estado sólido

Em temperaturas suficientes, átomos e moléculas podem ser bastante móveis em líquidos e sólidos. Observar uma gota de tinta cair em um frasco de água e se espalhar até que toda a água seja colorida por igual é uma demonstração simples de **difusão**, o movimento das moléculas de uma região de maior concentração para uma de menor concentração. Mas a difusão não é restrita a materiais diferentes. Em temperatura ambiente, moléculas de H_2O na água pura estão em movimento contínuo e migrando pelo líquido como um exemplo de **autodifusão**. Esse movimento em escala atômica é relativamente rápido nos líquidos e um tanto fácil de visualizar. É mais difícil visualizar a difusão em sólidos rígidos. Apesar disso, a difusão ocorre no estado sólido. A principal diferença entre a difusão no estado sólido e no estado líquido é a baixa taxa de difusão nos sólidos. Voltando às estruturas cristalinas do Capítulo 3, podemos apreciar que a difusão dos átomos ou íons daquelas estruturas geralmente compactas é difícil. Na verdade, os requisitos energéticos para comprimir a maioria dos átomos ou íons por estruturas cristalinas perfeitas são tão altos que tornam a difusão quase impossível. Para tornar prática a difusão no estado sólido, os defeitos pontuais geralmente são exigidos. A Figura 5.5 ilustra como a migração atômica se torna possível sem grande distorção na estrutura cristalina por meio de um mecanismo de **migração de vacância**. É importante observar que a direção resultante do fluxo de material é oposta à direção do fluxo das vacâncias.

A Figura 5.6 mostra a difusão por um mecanismo de intersticialidade e ilustra efetivamente a natureza de **caminhos aleatórios** da migração atômica. Essa aleatoriedade não impede o fluxo líquido de material quando existe uma variação geral na composição química. Esse caso, que ocorre com freqüência, é ilustrado nas figuras 5.7 e 5.8. Embora cada átomo do sólido A tenha probabilidade igual de 'caminhar' aleatoriamente em qualquer direção, a concentração inicial mais alta de A no lado esquerdo do sistema fará com que esse movimento aleatório produza *interdifusão*, um fluxo líquido de átomos de A para o sólido B. De modo semelhante, o sólido B realiza a difusão para o sólido A. O tratamento matemático formal desse fluxo difusional começa com uma expressão conhecida como a **primeira lei de Fick***,

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x}, \tag{5.8}$$

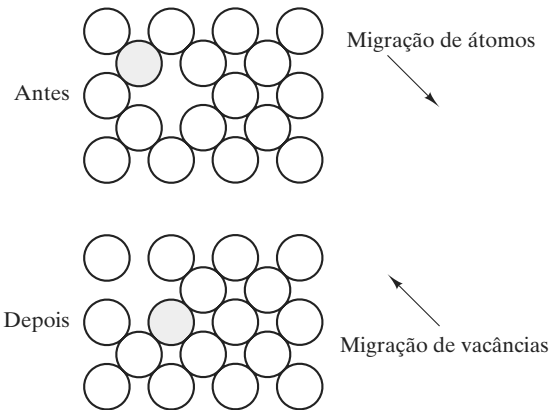



Figura 5.5 A migração atômica ocorre por um mecanismo de migração de vacâncias. Observe que a direção geral do fluxo de materiais (o átomo) é oposta à direção do fluxo de vacâncias.

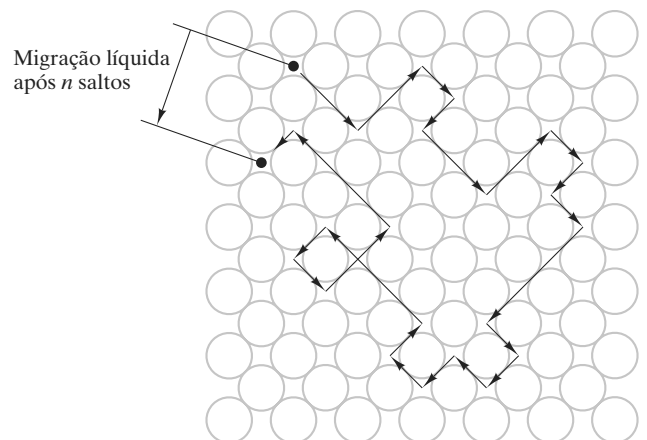



Figura 5.6 Difusão por um mecanismo de intersticialidade ilustrando a natureza de caminhos aleatórios da migração atômica.

* Adolf Eugen Fick (1829–1901), fisiologista alemão. As ciências médicas constantemente aplicam princípios desenvolvidos anteriormente nos campos da matemática, física e química. No entanto, o trabalho de Fick na escola 'mecanística' da fisiologia foi tão excelente que serviu como guia para as ciências físicas. Ele desenvolveu as leis da difusão como parte de um estudo do fluxo de sangue.

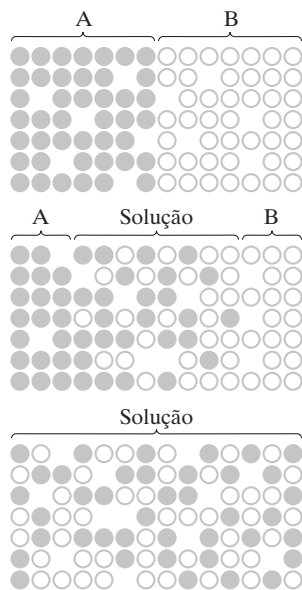



Figura 5.7 A interdifusão de materiais A e B. Embora qualquer átomo A ou B tenha igual probabilidade de 'caminhar' em qualquer direção aleatória (veja a Figura 5.6), os gradientes de concentração dos dois materiais podem resultar em um fluxo líquido de átomos de A para o material B, e vice-versa. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

Figura 5.8 A interdifusão de materiais em uma escala atômica foi ilustrada na Figura 5.7. Essa interdifusão do cobre e do níquel é um exemplo comparável em escala microscópica.

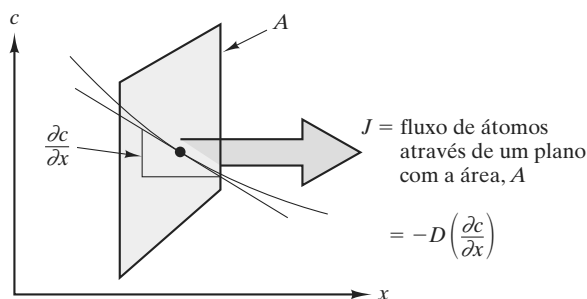



Figura 5.9 Geometria da primeira lei de Fick (Equação 5.8).

onde J_x é o fluxo, ou taxa de fluxo, das espécies em difusão na direção x devido a um **gradiente de concentração** $(\partial c/\partial x)$. O coeficiente de proporcionalidade, D, é chamado de **coeficiente de difusão** ou, simplesmente, **difusividade**. A geometria da Equação 5.8 é ilustrada na Figura 5.9. A Figura 5.7 nos lembra que o gradiente de concentração em um ponto específico ao longo do caminho de difusão muda com o tempo, t. Essa condição transiente é representada por uma equação diferencial de segunda ordem, também conhecida como **segunda lei de Fick**,

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c_x}{\partial x}\right). \qquad (5.9)$$

Para muitos problemas práticos, pode-se assumir que D é independente de c, levando a uma versão simplificada da Equação 5.9:

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2}. \qquad (5.10)$$

A Figura 5.10 ilustra uma aplicação comum da Equação 5.10, a difusão do material em um sólido semi-infinito, enquanto a concentração superficial das espécies se difundindo, c_s, permanece constante. Dois exemplos desse sistema seriam o revestimento de metais e a saturação de materiais com gases atmosféricos reativos. Especificamente, as superfícies de aço normalmente são enrijecidas pela **carbonetação**, a difusão dos átomos de carbono no aço a partir de um ambiente rico em carbono. A solução para essa equação diferencial com determinadas condições de contorno é

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \qquad (5.11)$$

onde c_0 é a concentração inicial no sólido das espécies em difusão e erf refere-se à **função erro de Gauss***, baseada na integração da curva em 'forma de sino' com valores prontamente disponíveis em tabelas matemáticas. Alguns valores representativos são dados na Tabela 5.1. Um grande poder dessa análise é que o resultado (Equação 5.11) permite que todos os perfis de concentração da Figura 5.10 sejam redesenhados em um único gráfico-mestre (Figura 5.11). Esse gráfico permite o cálculo rápido do tempo necessário para a saturação relativa do sólido em função de x, D e t.

* Johann Karl Friedrich Gauss (1777–1855), matemático alemão, foi um dos grandes gênios na história da matemática. Em sua adolescência, ele desenvolveu o método dos mínimos quadrados para ajuste de dados a curvas. Grande parte de seu trabalho em matemática foi semelhantemente aplicado a problemas da física, como astronomia e geomagnetismo. Sua contribuição para o estudo do magnetismo fez com que seu nome fosse dado à unidade de densidade de fluxo magnético, como homenagem.

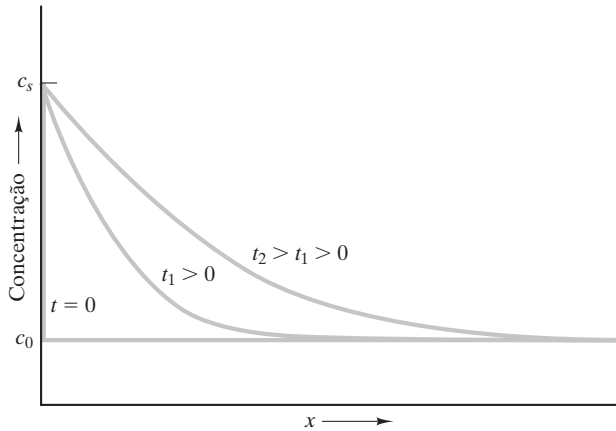



Figura 5.10 Solução para a segunda lei de Fick (Equação 5.10) para o caso de um sólido semi-infinito, concentração constante na superfície da espécie em difusão c_s, concentração inicial do sólido c_0 e um coeficiente de difusão constante, D.

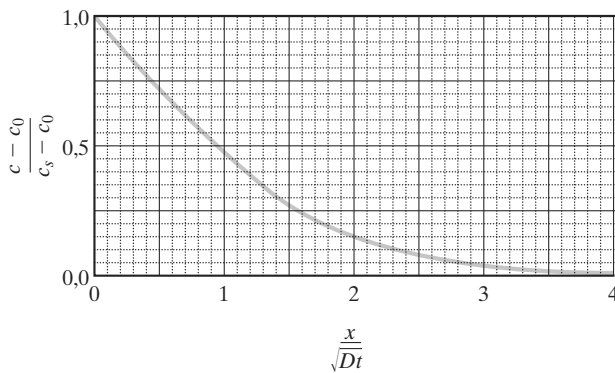



Figura 5.11 Gráfico-mestre resumindo todos os resultados da difusão da Figura 5.10 em uma única curva.

A Figura 5.12 mostra *curvas de saturação* semelhantes para diversas geometrias. É importante lembrar que esses resultados são apenas alguns dentre o grande número de soluções que foram obtidas por cientistas de materiais para geometrias de difusão em vários processos práticos.

Essa análise matemática da difusão assumiu implicitamente uma temperatura fixa. Nossa discussão anterior da dependência da difusão sobre os defeitos pontuais nos faz esperar uma forte dependência da difusão com a temperatura por analogia com a Equação 5.5 — e esse é exatamente o caso. Os dados de difusão talvez sejam os exemplos mais conhecidos de uma equação de Arrhenius

$$D = D_0 e^{-q/kT}, \qquad (5.12)$$

onde D_0 é a constante pré-exponencial e q é a energia de ativação para o movimento do defeito. Em geral, q não é igual ao E_{defeito} da Equação 5.5. E_{defeito} representa a energia necessária para a formação de defeito, enquanto q representa a energia necessária para o movimento desse defeito pela estrutura cristalina ($E_{\text{movimento de defeito}}$) para a *difusão intersticial*. Para o mecanismo de vacância, a formação da vacância é parte do processo difusional (veja a Figura 5.5), e $q = E_{\text{defeito}} + E_{\text{movimento de defeito}}$.

É mais comum tabular os dados de difusividade em termos de quantidades molares (ou seja, com uma energia de ativação, Q, por mol de espécies em difusão),

$$D = D_0 e^{-Q/RT}, \qquad (5.13)$$

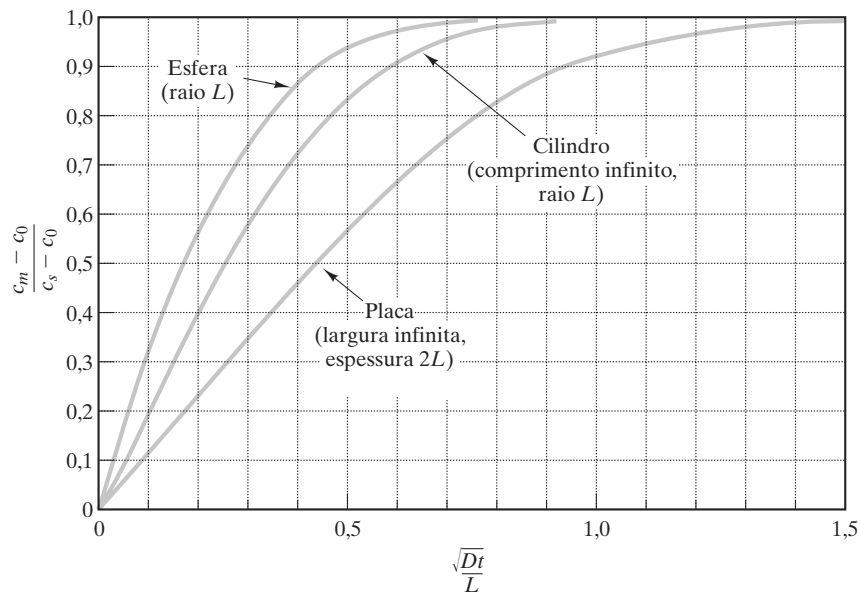



Figura 5.12 Curvas de saturação semelhantes às que mostramos na Figura 5.11 para diversas geometrias. O parâmetro c_m é a concentração média das espécies em difusão dentro da amostra. Novamente, a concentração na superfície, c_s, e o coeficiente de difusão, D, são considerados constantes. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

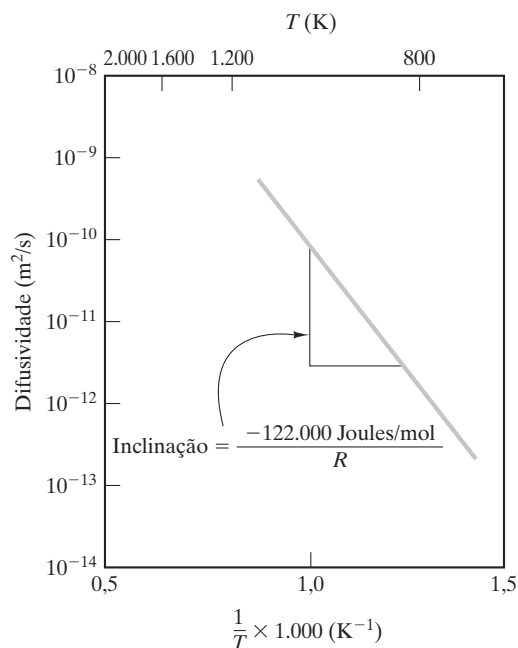



Figura 5.13 Gráfico de Arrhenius da difusividade do carbono no ferro α para um intervalo de temperaturas. Observe também as figuras relacionadas 4.4 e 5.6 e outros dados de difusão metálica na Figura 5.14.

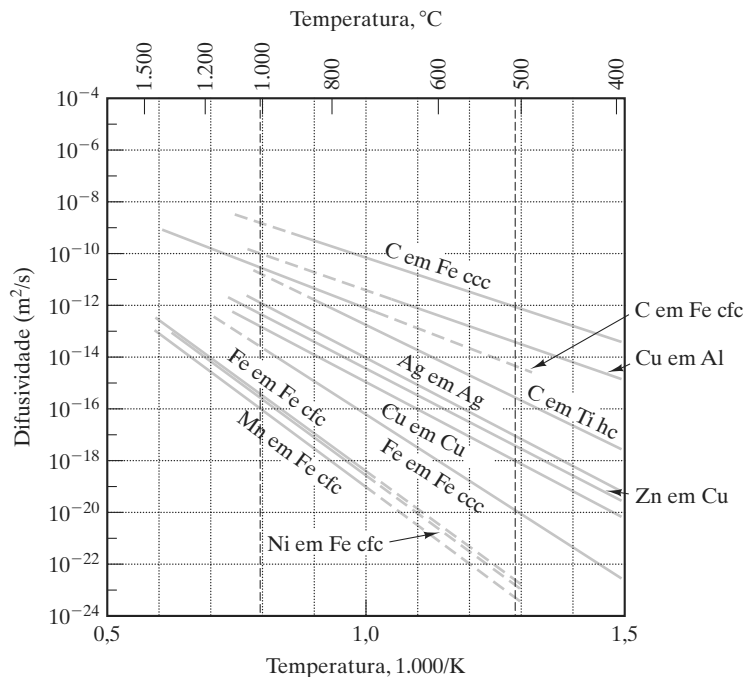



Figura 5.14 Gráfico de Arrhenius dos dados de difusividade para diversos sistemas metálicos. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4. ed. Boston: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1980.)

Tabela 5.1 A função de erro

z	erf(z)	z	erf(z)
0,00	0,0000	0,70	0,6778
0,01	0,0113	0,75	0,7112
0,02	0,0226	0,80	0,7421
0,03	0,0338	0,85	0,7707
0,04	0,0451	0,90	0,7969
0,05	0,0564	0,95	0,8209
0,10	0,1125	1,00	0,8427
0,15	0,1680	1,10	0,8802
0,20	0,2227	1,20	0,9103
0,25	0,2763	1,30	0,9340
0,30	0,3286	1,40	0,9523
0,35	0,3794	1,50	0,9661
0,40	0,4284	1,60	0,9763
0,45	0,4755	1,70	0,9838
0,50	0,5205	1,80	0,9891
0,55	0,5633	1,90	0,9928
0,60	0,6039	2,00	0,9953
0,65	0,6420		

Fonte: *Handbook of Mathematical Functions*, M. Abramowitz e I. A. Stegun, Eds., National Bureau of Standards, Washington: Applied Mathematics Series 55, 1972.

onde R é a constante universal dos gases ($= N_{AV}k$, conforme já discutimos). A Figura 5.13 mostra um gráfico de Arrhenius da difusividade do carbono no Fe α em uma faixa de temperaturas, que é um exemplo de mecanismo de intersticialidade, conforme esboçado na Figura 5.6. A Figura 5.14 resume dados de difusividade para diversos sistemas metálicos, e a Tabela 5.2 oferece os parâmetros de Arrhenius para esses dados. É útil comparar diferentes conjuntos de dados, por exemplo, C pode difundir por um mecanismo de intersticialidade através do Fe ccc mais prontamente do que pelo Fe cfc ($Q_{ccc} < Q_{cfc}$ na Tabela 5.2). A maior abertura da estrutura ccc (Seção 3.2) torna essa diferença compreensível. De modo semelhante, a autodifusão do Fe por um mecanismo de vacância é maior no Fe ccc do que no Fe cfc. A Figura 5.15 e a Tabela 5.3 oferecem dados de difusividade comparáveis para diversos sistemas não-metálicos. Em muitos compostos, como o Al_2O_3, as espécies iônicas menores (por exemplo, Al^{3+}) se difundem muito mais facilmente pelo sistema. O comportamento de Arrhenius da difusão iônica nos compostos cerâmicos é especialmente semelhante à dependência com a temperatura dos semicondutores, a ser discutida no Capítulo 17. Esse mecanismo de transporte iônico é responsável pelo comportamento semicondutor de certas cerâmicas, como o ZnO; ou seja, os íons carregados, em vez dos elétrons, produzem a condutividade elétrica medida. Os dados para polímeros não estão incluídos com os outros sistemas não-metálicos da Figura 5.15 e da Tabela 5.3, pois a maioria dos mecanismos de difusão comercialmente importantes nos polímeros envolve o estado líquido ou o estado sólido amorfo, nos quais os mecanismos de defeito pontual desta seção não se aplicam.

Tabela 5.2 Dados de difusividade para diversos sistemas metálicos[a]

Soluto	Solvente	D_0(m²/s)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)
Carbono	Ferro cfc	20×10^{-6}	142	34,0
Carbono	Ferro ccc	220×10^{-6}	122	29,3
Ferro	Ferro cfc	22×10^{-6}	268	64,0
Ferro	Ferro ccc	200×10^{-6}	240	57,5
Níquel	Ferro cfc	77×10^{-6}	280	67,0
Manganês	Ferro cfc	35×10^{-6}	282	67,5
Zinco	Cobre	34×10^{-6}	191	45,6
Cobre	Alumínio	15×10^{-6}	126	30,2
Cobre	Cobre	20×10^{-6}	197	47,1
Prata	Prata	40×10^{-6}	184	44,1
Carbono	Titânio hc	511×10^{-6}	182	43,5

Fonte: Dados de L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4. ed. Boston: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1980.
[a] Veja a Equação 5.13.

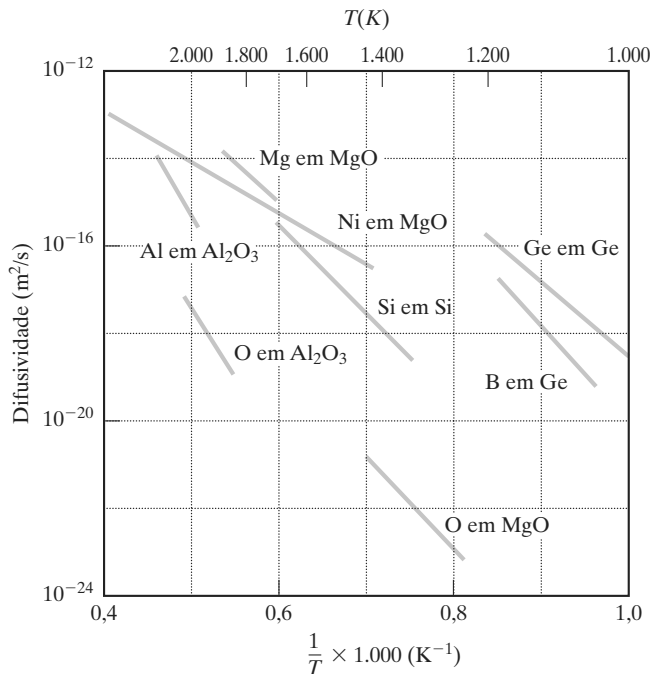



Figura 5.15 Gráfico de Arrhenius dos dados de difusividade para diversos sistemas não-metálicos. (De P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1972; e S. M. Hu em *Atomic Diffusion in Semiconductors*, D. Shaw, ed., Nova York: Plenum Press, 1973.)

Tabela 5.3 Dados de difusividade para diversos sistemas não-metálicos[a]

Soluto	Solvente	D_0(m²/s)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)
Al	Al_2O_3	$2,80 \times 10^{-3}$	477	114,0
O	Al_2O_3	0,19	636	152,0
Mg	MgO	$24,90 \times 10^{-6}$	330	79,0
O	MgO	$4,30 \times 10^{-9}$	344	82,1
Ni	MgO	$1,80 \times 10^{-9}$	202	48,3
Si	Si	0,18	460	110,0
Ge	Ge	$1,08 \times 10^{-3}$	291	69,6
B	Ge	$1,10 \times 10^{3}$	439	105,0

Fonte: Dados de P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1972; e S. M. Hu, em *Atomic Diffusion in Semiconductors*, D. Shaw, ed., Nova York: Plenum Press, 1973.
[a] Veja a Equação 5.13.

EXEMPLO DE PROBLEMA 5.3

Superfícies de aço podem ser endurecidas pela *carbonetação*, conforme discutimos em relação à Figura 5.10. Durante um tratamento desse tipo a 1.000 °C, existe uma queda na concentração de carbono de 5% para 4%at de carbono entre 1 e 2 mm da superfície do aço. Estime o fluxo de átomos de carbono no aço nessa região próxima da superfície. (A densidade do Fe γ a 1.000 °C é 7,63 g/cm³.)

SOLUÇÃO

Primeiro, aproximamos

$$\frac{\partial c}{\partial x} \simeq \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{5\%\text{at} - 4\%\text{at}}{1\text{ mm} - 2\text{ mm}}$$

$$= -1\%\text{at}/\text{mm}$$

Para obter um valor absoluto para a concentração de átomos de carbono, primeiro temos de saber a concentração de átomos de ferro. Pelos dados fornecidos e pelo Apêndice 1,

$$\rho = 7,63\frac{g}{\text{cm}^3} \times \frac{6,023 \times 10^{23}\text{ átomos}}{55,85\text{ g}}$$

$$= 8,23 \times 10^{22}\ \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}.$$

Portanto,

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = -\frac{0,01\left(8,23 \times 10^{22}\text{ átomos/cm}^3\right)}{1\text{ mm}} \times \frac{10^6\text{ cm}^3}{\text{m}^3} \times \frac{10\text{ mm}}{\text{m}}$$

$$= -8,23 \times 10^{29}\text{ átomos/m}^4.$$

Pela Tabela 5.2,

$$D_{C \text{ em Fe } \gamma, 1000\,°C} = D_0 e^{-Q/RT}$$
$$= (20 \times 10^{-6}\ m^2/s) e^{-(142.000\ J/mol)(8{,}314\ J/mol/K)(1273\ K)}$$
$$= 2{,}98 \times 10^{-11}\ m^2/s.$$

Usando a Equação 5.8, obtemos

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$
$$\simeq -D\frac{\Delta c}{\Delta x}$$
$$= -(2{,}98 \times 10^{-11}\ m^2/s)(-8{,}23 \times 10^{29}\ \text{átomos}/m^4)$$
$$= 2{,}45 \times 10^{19}\ \text{átomos}/(m^2 \cdot s).$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 5.4

O resultado da difusão descrito pela Equação 5.11 pode ser aplicado ao processo de carbonetação (Exemplo de Problema 5.3). Uma atmosfera de carbono (um hidrocarboneto gasoso) é usada para ajustar o conteúdo do carbono da superfície (c_s) em 1,0% p. O conteúdo de carbono inicial do aço (c_0) é 0,2% p. Usando a tabela da função erro, calcule quanto tempo seria necessário a 1.000 °C para se alcançar um conteúdo de carbono de 0,6%p [ou seja, $(c - c_0)/(c_s - c_0) = 0{,}5$] a uma distância de 1,0 mm da superfície.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 5.11, obtemos

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 0{,}5 = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

ou

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - 0{,}5 = 0{,}5.$$

Interpolando da Tabela 5.1, obtemos

$$\frac{0{,}5 - 0{,}4755}{0{,}5205 - 0{,}4755} = \frac{z - 0{,}45}{0{,}50 - 0{,}45}$$

ou

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0{,}4772$$

ou

$$t = \frac{x^2}{4(0{,}4772)^2 D}.$$

Usando o cálculo de difusividade do Exemplo de Problema 5.3, obtemos

$$t = \frac{(1 \times 10^{-3}\ m)^2}{4(0{,}4772)^2(2{,}98 \times 10^{-11}\ m^2/s)}$$
$$= 3{,}68 \times 10^4\ s \times \frac{1\ h}{3{,}6 \times 10^3\ s}$$
$$= 10{,}2\ h.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 5.5

Recalcule o tempo de carbonetação para as condições do Exemplo de Problema 5.4 usando o gráfico-mestre da Figura 5.11, em vez da tabela da função erro.

SOLUÇÃO

Pela Figura 5.11, vemos que a condição para $(c - c_0)/(c_s - c_0) = 0{,}5$ é

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} \simeq 0{,}95$$

ou

$$t = \frac{x^2}{(0{,}95)^2 D}.$$

Usando o cálculo de difusividade do Exemplo de Problema 5.3, obtemos

$$t = \frac{(1 \times 10^{-3}\ m)^2}{(0{,}95)^2(2{,}98 \times 10^{-11}\ m^2/s)}$$
$$= 3{,}72 \times 10^4\ s \times \frac{1\ h}{3{,}6 \times 10^3\ s}$$
$$= 10{,}3\ h$$

Nota: Existe uma boa proximidade com o cálculo do Exemplo de Problema 5.4. O acordo exato é prejudicado pela necessidade de interpretação gráfica (neste problema) e interpolação tabular (no problema anterior).

EXEMPLO DE PROBLEMA 5.6

Para um processo de carbonetação semelhante ao do Exemplo de Problema 5.5, um conteúdo de carbono de 0,60% p é alcançado em 0,75 mm a partir da superfície após 10 h. Qual é a temperatura de carbonetação? (Suponha, como antes, que $c_s = 1{,}0\%$ p e $c_0 = 0{,}2\%$ p.)

SOLUÇÃO

Assim como no Exemplo de Problema 5.5,

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} \simeq 0{,}95$$

ou

$$D = \frac{x^2}{(0{,}95)^2 t}$$

com os seguintes dados:

$$D = \frac{(0{,}75 \times 10^{-3}\ m)^2}{(0{,}95)^2(3{,}6 \times 10^4\ s)} = 1{,}73 \times 10^{-11}\ m^2/s.$$

Pela Tabela 5.2, para C em Fe γ,

$$D = (20 \times 10^{-6}\ m^2/s) e^{-(142.000\ J/mol)/[8{,}314\ J/(mol \cdot \boldsymbol{K})](\boldsymbol{T})}.$$

Igualando os dois valores para D, obtemos

$$1,73 \times 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 20 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} e^{-1,71 \times 10^4 / T}$$

ou

$$T^{-1} = \frac{-\ln(1,73 \times 10^{-11} / 20 \times 10^{-6})}{1,71 \times 10^4}$$

ou

$$T = 1225\text{K} = 952\ °\text{C}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 5.3

Suponha que o gradiente de concentração de carbono descrito no Exemplo de Problema 5.3 ocorresse a 1.100 °C em vez de 1.000 °C. Calcule o fluxo de átomos de carbono para esse caso.

PROBLEMA PRÁTICO 5.4

No Exemplo de Problema 5.4, o tempo para gerar determinado perfil de concentração de carbono é calculado usando a tabela da função erro. O conteúdo de carbono na superfície foi de 1,0% p, e a 1,0 mm da superfície foi de 0,6% p. Para esse tempo de difusão, qual é o conteúdo de carbono a uma distância **(a)** de 0,5 mm da superfície e **(b)** de 2,0 mm da superfície?

PROBLEMA PRÁTICO 5.5

Repita o Problema prático 5.4 usando o método gráfico do Exemplo de Problema 5.5.

PROBLEMA PRÁTICO 5.6

No Exemplo de Problema 5.6, uma temperatura de carbonetação é calculada para determinado perfil de concentração de carbono. Calcule a temperatura de carbonetação se determinado perfil fosse obtido em 8 horas em vez de 10 horas, conforme enunciado originalmente.

5.4 Difusão em estado estacionário

A mudança no perfil de concentração com o tempo para processos como a carbonetação foi mostrada na Figura 5.10. Uma observação semelhante para um processo com condições de contorno ligeiramente diferentes aparece na Figura 5.16. Nesse caso, a concentração na superfície das espécies em difusão, c_h, é mantida constante com o tempo, assim como c_s foi mantida constante na Figura 5.10, mas a concentração relativamente baixa, c_l, em x_0 também é mantida constante com o tempo. Como resultado, os perfis de concentração não-lineares em tempos maiores que zero (por exemplo, em t_1 e t_2 na Figura 5.16) se aproximam de uma linha reta após um tempo relativamente longo (por exemplo, em t_3 na Figura 5.16). O perfil de concentração *linear* é inalterado com o tempo adicional desde que c_h e c_l permaneçam fixos. Esse caso limitante é um exemplo de **difusão em estado estacionário** (ou seja, transporte de massa que é inalterado com o tempo). O gradiente de concentração definido pela Equação 5.8 toma um formato especialmente simples nesse caso:

Figura 5.16 Solução para a segunda lei de Fick (Equação 5.10) para o caso de um sólido de espessura x_0, concentrações constantes na superfície das espécies em difusão c_h e c_l, e um coeficiente de difusão constante D. Para tempos longos (por exemplo, t_3), o perfil de concentração linear é um exemplo de difusão de estado estacionário.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_h - c_l}{0 - x_0} = -\frac{c_h - c_l}{x_0}. \tag{5.14}$$

No caso da carbonetação, representado pela Figura 5.10, a concentração na superfície, c_s, foi mantida fixa com uma pressão constante da atmosfera que fornece o carbono na superfície $x = 0$. Dessa mesma maneira, tanto c_h quanto c_l são mantidos fixos no caso representado pela Figura 5.16. Uma placa de material com espessura x_0 é mantida entre duas atmosferas de gás: uma atmosfera de alta pressão na superfície $x = 0$, que produz a concentração fixa c_h, e uma atmosfera de baixa pressão na superfície $x = x_0$, que produz a concentração c_l (Figura 5.17).

Uma aplicação comum da difusão em estado estacionário é o uso de materiais como membranas de purificação de gás. Por exemplo, uma fina chapa de paládio metálico é permeável ao gás hidrogênio, mas não a gases atmosféricos comuns, como oxigênio, nitrogênio e vapor de água. Introduzindo a mistura do gás 'impuro' no lado de alta pressão da Figura 5.17b e mantendo uma pressão de hidrogênio constante, reduzida no lado de baixa pressão, um fluxo constante de hidrogênio purificado passa pela chapa de paládio.

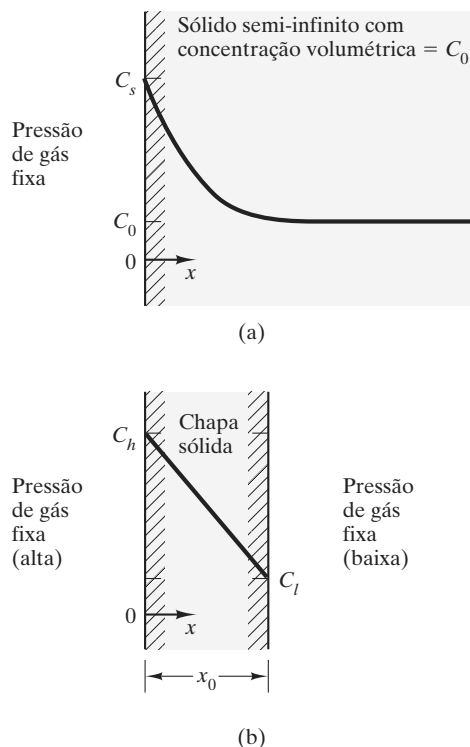



Figura 5.17 Esquema de configurações de exemplo nos ambientes de gás que levam, após um longo tempo, a perfis de difusão que representam (a) difusão de estado não-estacionário (Figura 5.10) e (b) difusão de estado estacionário (Figura 5.16).

EXEMPLO DE PROBLEMA 5.7

Uma chapa de 5,0 mm de espessura de paládio com uma área de seção reta de 0,2 m^2 é usada como uma membrana difusional em estado estacionário para purificar o hidrogênio. Se a concentração de hidrogênio no lado de alta pressão (gás impuro) da chapa for 0,3 kg/m^3 e o coeficiente de difusão para o hidrogênio no Pd for 1,0 x 10^{-8} m^2/s, calcule a massa do hidrogênio purificada por hora.

SOLUÇÃO

A primeira lei de Fick (Equação 5.8) é simplificada pelo gradiente de concentração em estado estacionário da Equação 5.14, dando

$$J_x = -D(\partial c/\partial x) = [-(c_h - c_l)/x_0]$$

$$= -(1{,}0 \times 10^{-8}\ \text{m}^2/\text{s})\ [-(1{,}5\ \text{kg/m}^3 - 0{,}3\ \text{kg/m}^3)/(5 \times 10^{-3}\ \text{m})]$$

$$= 2{,}4 \times 10^{-6}\ \text{kg/m}^2\cdot\text{s} \times 3{,}6 \times 10^3\ \text{s/h} = 8{,}6 \times 10^{-3}\ \text{kg/m}^2\cdot\text{h}.$$

A massa total do hidrogênio purificado será, então, esse fluxo vezes a área da membrana:

$$m = J_x \times A = 8{,}64 \times 10^{-3}\ \text{kg/m}^2\cdot\text{h} \times 0{,}2\ \text{m}^2 = 1{,}7 \times 10^{-3}\ \text{kg/h}.$$

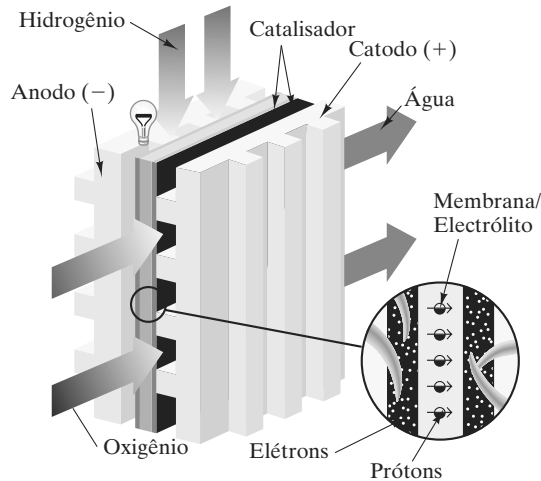
O MUNDO DOS MATERIAIS

Difusão em células combustível

William Grove, juiz inglês e físico amador, descobriu o princípio da célula combustível em 1839. Grove usou quatro células grandes, cada uma contendo hidrogênio e oxigênio, para produzir energia elétrica que era, então, usada para decompor a água em outra célula em hidrogênio e oxigênio. Em 1842, ele escreveu para o grande químico e físico inglês Michael Faraday: "Nada me resta além de considerar a experiência como sendo importante". A confiança de Grove foi apropriada, mas um tanto prematura.

Mais de um século se passou até que, em 1959, a Nasa demonstrou o potencial das células combustível para fornecer energia durante o vôo espacial. Essa demonstração estimulou a indústria a explorar aplicações na década de 1960, mas as barreiras técnicas e os altos custos de investimento impediram a comercialização. Em 1984, a agência de tecnologias de transporte do Departamento de Energia dos Estados Unidos começou a dar apoio à pesquisa e desenvolvimento em tecnologia de célula combustível. Hoje, centenas de empresas no mundo inteiro, incluindo vários dos principais fabricantes de automóveis, estão trabalhando vigorosamente na tecnologia de célula combustível.

A difusão desempenha um papel-chave nos projetos modernos de célula combustível. Como mostra a figura a seguir, a célula combustível é um dispositivo eletroquímico de conversão de energia. (Um atrativo importante é que ela é entre duas e três vezes mais eficiente do que um motor de combustão interna na conversão de combustível em energia.) Enquanto o hidrogênio flui para a célula combustível no lado do anodo, o gás de hidrogênio é separado em íons de hidrogênio (prótons) e elétrons na superfície de um catalisador de platina. Os íons de hidrogênio se difundem pela membrana e se combinam com oxigênio e elétrons na superfície de outro catalisador de platina no lado do catodo (produzindo água, a única emissão de uma célula combustível de hidrogênio!).

Os elétrons não podem passar pela membrana não-condutiva e, em vez disso, produzem uma corrente do anodo para o catodo via um circuito externo que oferece energia aproximadamente suficiente para uma única lâmpada. Conectando em série um número suficiente de células, é possível gerar energia suficiente para movimentar automóveis e outros sistemas em grande escala.

(De *Fuel Cells–Green Power*, Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-99-3231.)

Protótipo do veículo utilitário esportivo da Toyota alimentado por célula combustível sob avaliação na Universidade da Califórnia, em Davis. (Cortesia da Universidade da Califórnia, Davis.)

Uma pesquisa substancial está em andamento para a otimização do material da membrana. Materiais poliméricos e cerâmicos estão sendo investigados. A pesquisa nesta área envolve combustíveis diferentes do hidrogênio puro e a infra-estrutura exigida para oferecer esses combustíveis em grande escala. O potencial significativo da tecnologia de célula combustível é bastante promissor, mais de 160 anos após a experiência 'importante' de Grove, e os governos e o setor privado estão juntos investindo bilhões de dólares nesses esforços.

PROBLEMA PRÁTICO 5.7

Para a membrana de purificação no Exemplo de Problema 5.7, quanto hidrogênio seria purificado por hora se a membrana usada tiver 3 mm de espessura, com todas as outras condições inalteradas?

5.5 Caminhos alternativos de difusão

Vale um aviso final a respeito do uso de dados de difusividade específicos para analisar o processamento de um material em particular. A Figura 5.18 mostra que os coeficientes de autodifusão para a prata variam de várias ordens de grandeza, dependendo da rota para o transporte difusional. Até este ponto, consideramos a **difusão volumétrica**, ou **difusão no sólido**, através da estrutura cristalina de um material, por meio de algum mecanismo de defeito. No entanto, podem haver 'curto-circuitos' associados a caminhos de difusão mais fáceis. Como vemos na Figura 5.18, a difusão é muito mais rápida (com um Q inferior) ao longo de um contorno de grão. Conforme vimos na Seção 4.4, essa região de divergência entre grãos cristalinos adjacentes na microestrutura do material é uma estrutura mais aberta, permitindo uma difusão intensificada nos contornos de grão. A superfície cristalina é uma região ainda mais aberta, e a **difusão superficial** permite o transporte de átomos mais facilmente ao longo da superfície livre menos obstruída por átomos adjacentes. O resultado geral é que

$$Q_{\text{volume}} > Q_{\text{contorno de grão}} > Q_{\text{superfície}}$$

e

$$D_{\text{volume}} < D_{\text{contorno de grão}} < D_{\text{superfície}}.$$

Esse resultado não significa que a difusão superficial sempre é o processo importante simplesmente porque $D_{\text{superfície}}$ é o maior. Mais importante é a quantidade de região de difusão disponível. Na maior parte dos casos, a difusão volumétrica domina. Para um material com um pequeno tamanho de grão médio (veja a Seção 4.4) e, portanto, uma área de contorno de grãos grande, a **difusão em contornos de grão** pode dominar. De modo semelhante, em um pó fino com uma área supeficial grande, a difusão superficial pode dominar.

Para determinada microestrutura policristalina, a penetração de uma espécie se difundindo tenderá a ser maior ao longo dos contornos de grãos e ainda maior ao longo da superfície livre da amostra (Figura 5.19).

EXEMPLO DE PROBLEMA 5.8

Podemos aproximar a extensão da penetração nos contornos de grão na Figura 5.19 usando a expressão de difusão semi-infinita da Equação 5.11. **(a)** Considerando $D_{\text{contorno de grão}} = 1,0 \times 10^{-10}$ m²/s, calcule a penetração de B em A ao longo dos contornos de grão após 1 hora, definido como a distância, x, em que $c_x = 0,01c_s$ (com $c_0 = 0$ para A inicialmente puro). **(b)** Por comparação, calcule a penetração definida da mesma maneira dentro do corpo do grão para a qual $D_{\text{volume}} = 1,0 \times 10^{-14}$ m² /s.

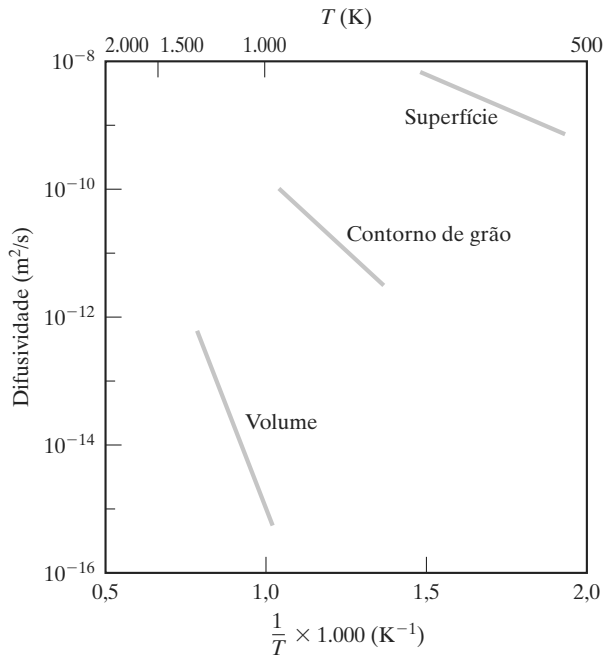



Figura 5.18 Os coeficientes de autodifusão para a prata dependem do caminho de difusão. Em geral, a difusividade é maior por meio de regiões estruturais menos restritivas. (De J. H. Brophy, R. M. Rose e J. Wulff, "The Structure and Properties of Materials", vol. 2: *Thermodynamics of Structure*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1964.)

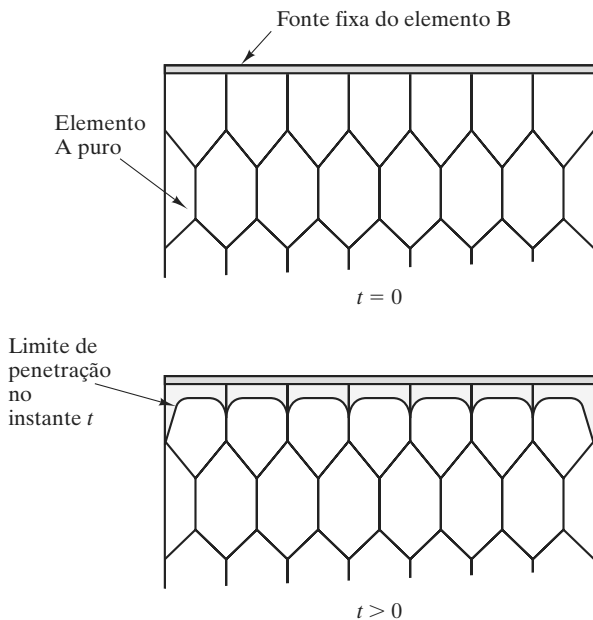



Figura 5.19 Ilustração esquemática de como uma camada de impureza B pode penetrar mais profundamente nos contornos de grãos e ainda mais ao longo de uma superfície livre de A policristalino, coerente com os valores relativos dos coeficientes de difusão ($D_{\text{volume}} < D_{\text{contorno de grão}} < D_{\text{superfície}}$).

SOLUÇÃO

(a) Podemos simplificar a Equação 5.11 como

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{c_x - 0}{c_s - 0} = \frac{0,01c_s}{c_s} = 0,01,$$

ou

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - 0,01 = 0,99.$$

Interpolando pela Tabela 5.1, obtemos

$$\frac{0,9928 - 0,99}{0,9928 - 0,9891} = \frac{1,90 - z}{1,90 - 1,80},$$

ou

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1,824,$$

e então

$$x = 2(1,824)\sqrt{Dt}$$
$$= 2(1,824)\sqrt{(1,0 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s})(1\ \text{h})(3,6 \times 10^3\ \text{s/h})}$$
$$= 2,19 \times 10^{-3}\ \text{m} = 2,19\ \text{mm}.$$

(b) Por comparação,

$$x = 2(1,824)\sqrt{(1,0 \times 10^{-14}\ \text{m}^2/\text{s})(1\ \text{h})(3,6 \times 10^3\ \text{s/h})}$$
$$= 21,9 \times 10^{-6}\ \text{m} = 21,9\ \mu\text{m}.$$

Nota: A profundidade de penetração nos contornos de grão calculada em **(a)** é exagerada, uma vez que o acúmulo excessivo de impureza, B, nos contornos, leva à 'drenagem' de parte desse material por difusão lateral para dentro dos grãos de A, conforme indicado pela Figura 5.19.

PROBLEMA PRÁTICO 5.8

No Exemplo de Problema 5.8, calculamos a extensão da penetração de impureza para os caminhos volumétrico e de contorno de grão. Para comparar ainda mais, calcule a penetração para a difusão da superfície para a qual $D_{\text{superfície}} = 1,0 \times 10^{-8}\ \text{m}^2/\text{s}$.

RESUMO

Os defeitos pontuais introduzidos no Capítulo 4 desempenham um papel central no movimento dos átomos pela difusão no estado sólido. Vários problemas práticos na produção e aplicação dos materiais da engenharia envolvem esses processos difusionais.

Especificamente, achamos que as concentrações de defeito pontual aumentam exponencialmente com a temperatura absoluta, seguindo uma expressão de Arrhenius. Como a difusão em estado sólido nos materiais cristalinos ocorre por meio de um mecanismo de defeito pontual, a difusividade, definida pelas leis de Fick, também aumenta exponencialmente com a temperatura absoluta em outra expressão de Arrhenius.

O modelamento matemático da difusão permite uma descrição relativamente precisa dos perfis de concentração química das espécies em difusão. Para algumas geometrias de amostras, o perfil de concentração se aproxima de uma forma simples e linear após um tempo relativamente longo. Essa difusão em estado estacionário é bem ilustrada pelo transporte de gás por membranas finas.

No caso de materiais policristalinos finos, ou pós, o transporte de material pode ser dominado pela difusão nos contornos de grão ou difusão superficial, respectivamente, pois, em geral, $D_{\text{volume}} < D_{\text{contorno de grão}} < D_{\text{superfície}}$. Outro resultado é que, para determinado sólido policristalino, a penetração de impurezas será maior ao longo dos contornos de grão e ainda maior ao longo da superfície livre.

PRINCIPAIS TERMOS

ativação térmica (104)
autodifusão (107)
caminho aleatório (107)
carbonetação (108)
coeficiente de difusão (108)
constante pré-exponencial (103)
difusão (107)
difusão em contorno de grão (115)
difusão em estado estacionário (113)
difusão no sólido (115)
difusão superficial (115)
difusão volumétrica (115)
difusividade (108)
distribuição de Maxwell-Boltzmann (104)
energia de ativação (103)
equação de Arrhenius (104)
etapa limitante da taxa (105)
função erro de Gauss (108)
gradiente de concentração (108)
gráfico de Arrhenius (104)
migração de vacância (107)
primeira lei de Fick (107)
segunda lei de Fick (108)
vibração térmica (105)

REFERÊNCIAS

CHIANG, Y; BIRNIE III, DP; KINGERY, WD. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, 1997.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1999.

SHEWMON, PG. *Diffusion in Solids*, 2. ed. Minerals, Metals and Materials Society, Pensilvânia: Warrendale, 1989.

PROBLEMAS

Seção 5.1 • Processos termicamente ativados

5.1. Em fornos de fabricação de aço, tijolos de cerâmica resistentes à temperatura (refratários) são usados como envoltórios para conter o metal fundido. Um subproduto comum do processo de fabricação de aço é um aluminossilicato de cálcio (escória) quimicamente corrosivo aos refratários. Para refratários de alumínio, a taxa de corrosão é de $2{,}0 \times 10^{-8}$ m/s a 1.425 °C e de $8{,}95 \times 10^{-8}$ m/s a 1.500 °C. Calcule a energia de ativação para a corrosão desses refratários de alumínio.

5.2. Para uma fornalha de aço semelhante à que descrevemos no Problema 5.1, refratários de sílica possuem taxas de corrosão de $2{,}0 \times 10^{-7}$ m/s a 1.345 °C e de $9{,}0 \times 10^{-7}$ m/s a 1.510 °C. Calcule a energia de ativação para a corrosão desses refratários de sílica.

5.3. Os processos de produção das cerâmicas de argila tradicionais normalmente envolvem a retirada da água da hidratação nos minerais de argila. A constante da taxa para a desidratação da caolinita, um mineral de argila comum, é de $1{,}0 \times 10^{-4}$ s^{-1} a 485 °C e de $1{,}0 \times 10^{-3}$ s^{-1} a 525 °C. Calcule a energia de ativação para a desidratação da caolinita.

5.4. Para o processo termicamente ativado descrito no Problema 5.3, calcule a constante de taxa a 600 °C, supondo que esse seja o limite de temperatura especificado para o processo de desidratação.

Seção 5.2 • Produção térmica de defeitos pontuais

5.5. Verifique se os dados representados pela Figura 5.4b correspondem a uma energia de formação de 0,76 eV para um defeito no alumínio.

5.6. Que tipo de direção cristalina corresponde ao movimento do carbono intersticial no Fe α entre posições intersticiais equivalentes (tipo $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$)? Ilustre sua resposta com um desenho.

5.7. Repita o Problema 5.6 para o movimento entre interstícios equivalentes no Fe γ. (Observe o Problema Prático 4.2.)

5.8. Que posições e direções cristalográficas são indicadas pela migração mostrada na Figura 5.5? [Considere que os átomos estão em um plano (100) de um metal cfc.]

Seção 5.3 • Defeitos pontuais e difusão no estado sólido

5.9. Verifique se os dados representados pela Figura 5.13 correspondem a uma energia de ativação de 122.000 J/mol para a difusão do carbono no ferro α.

5.10. A carbonetação foi descrita no Exemplo de Problema 5.3. A descarbonetação de um aço também pode ser descrita pelo uso da função erro. Começando com a Equação 5.11 e considerando $c_s = 0$, derive uma expressão para descrever o perfil de concentração do carbono enquanto ele difunde de um aço com concentração inicial, c_0. (Essa situação pode ser produzida colocando-se o aço em vácuo em temperatura elevada.)

5.11. Usando a expressão de descarbonetação derivada do Problema 5.10, desenhe o perfil de concentração do carbono dentro de 1 mm da superfície sem carbono após 1 hora em vácuo a 1.000 °C. Considere o conteúdo inicial de carbono no aço de 0,3% p.

5.12. Um *par de difusão* é formado quando dois materiais diferentes podem interdifundir em uma temperatura elevada (veja a Figura 5.8). Para um bloco de metal puro A adjacente a um bloco de metal puro B, o perfil de concentração de A (em %at) após a interdifusão é dado por

$$c_x = 50\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right],$$

onde x é medido a partir da interface original. Para um par de difusão com $D = 10^{-14}$ m²/s, desenhe o perfil de concentração do metal A em uma faixa de 20 μm em qualquer um dos lados da interface original ($x = 0$) após um intervalo de 1 hora. [Observe que $\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z)$.]

5.13. Use a informação do Problema 5.12 para desenhar o progresso da interdifusão de dois metais, X e Y, com $D = 10^{-12}$ m²/s. Desenhe o perfil de concentração do metal X em uma faixa de 300 μm em qualquer um dos lados da interface original após intervalos de 1, 2 e 3 horas.

5.14. Usando os resultados do Problema 5.12 e considerando que o perfil ocorreu em uma temperatura de 1.000 °C, superponha o perfil de concentração do metal A para o mesmo par de difusão para 1 hora, mas aquecido a 1.200 °C, em que $D = 10^{-13}$ m²/s.

5.15. Dada a informação nos Problemas 5.12 e 5.14, calcule a energia de ativação para a interdifusão dos metais A e B.

5.16. Use o resultado do Problema 5.15 para calcular o coeficiente de difusão para a interdifusão dos metais A e B a 1.400 °C.

5.17. Usando os dados da Tabela 5.2, calcule a autodifusividade para o ferro quando ele está ccc a 900 °C.

5.18. Usando dados da Tabela 5.2, calcule a autodifusividade para o ferro quando ele está cfc a 1.000 °C.

5.19. Usando dados da Tabela 5.2, calcule a autodifusividade para o cobre quando ele está a 1.000 °C.

5.20. A difusividade do cobre em uma liga de bronze comercial é de 10^{-20} m²/s a 400 °C. A energia de ativação para a difusão do cobre nesse sistema é de 195 kJ/mol. Calcule a difusividade a 600 °C.

5.21. O coeficiente de difusão do níquel em um aço inoxidável austenítico (estrutura cfc) é de 10^{-22} m²/s a 500 °C e de 10^{-15} m²/s a 1.000 °C. Calcule a energia de ativação para a difusão do níquel nessa liga para esse intervalo de temperatura.

•5.22. Mostre que a relação entre a concentração de lacunas e as mudanças na dimensão fracionária para o caso mostrado na Figura 5.4 é de aproximadamente

$$\frac{n_v}{n_{\text{sítios}}} = 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right).$$

[Observe que $(1 + x)^3 \approx 1 + 3x$ para x pequeno.]

•5.23. Um uso popular dos dados de difusão na ciência dos materiais é identificar mecanismos para certos fenômenos. Essa identificação é feita por comparação das energias de ativação. Por exemplo, considere a oxidação de uma liga de alumí-

nio. O mecanismo controlador da taxa é a difusão de íons por meio de uma camada superficial de Al_2O_3, o que significa que a taxa de crescimento da espessura da camada de óxido é diretamente proporcional a um coeficiente de difusão. Podemos especificar se a oxidação é controlada pela difusão de Al^{3+} ou pela difusão de O^{2-} comparando a energia de ativação para a oxidação com as energias de ativação das duas espécies, conforme a Tabela 5.3. Dado que a constante de taxa para o crescimento do óxido é de $4{,}00 \times 10^{-8}$ kg/(m$^4 \cdot$ s) a 500 °C e de $1{,}97 \times 10^{-4}$ kg/(m$^4 \cdot$ s) a 600 °C, determine se o processo de oxidação é controlado pela difusão do Al^{3+} ou difusão de O^{2-}.

5.24. *Comprimento de difusão*, λ, é um termo popular na caracterização da produção de semicondutores pela difusão controlada de impurezas em um material de alta pureza. O valor de λ é considerado $2\sqrt{Dt}$, onde λ representa a extensão da difusão para uma impureza com um coeficiente de difusão, D, sobre um período de tempo, t. Calcule o comprimento de difusão para B no Ge para um tempo de difusão total de 30 minutos a uma temperatura de **(a)** 800 °C e **(b)** 900 °C.

Seção 5.4 • Difusão em estado estacionário

5.25. Existe uma diferença de pressão de nitrogênio através de uma parede de aço de um forno com espessura de 2 mm. Depois de algum tempo, a difusão em estado estacionário do nitrogênio é estabelecida pela parede. Dado que a concentração de nitrogênio na superfície de alta pressão da parede é de 2 kg/m^3 e na superfície de baixa pressão é de 0,2 kg/m^3, calcule o fluxo de nitrogênio através da parede (em kg/m^2·h) se o coeficiente de difusão para o nitrogênio nesse aço for $1{,}0 \times 10^{-10}$ m^2/s na temperatura de operação do forno.

5.26. Para o forno descrito no Problema 5.25, mudanças de projeto são feitas para incluir uma parede mais grossa (3 mm) e uma temperatura de operação inferior, que reduz a difusividade do nitrogênio para $5{,}0 \times 10^{-11}$ m^2/s. Qual seria o fluxo de nitrogênio no estado estacionário através da parede nesse caso?

5.27. Muitos fornos de laboratório possuem pequenas paredes de vidro que oferecem acesso visual a amostras. O vazamento das atmosferas do forno pelas janelas pode ser um problema. Considere uma janela com espessura de 3 mm de sílica vítrea em um forno contendo uma atmosfera inerte de hélio. Para uma janela com uma área de seção reta de 600 mm^2, calcule o fluxo em estado estacionário do hélio (em átomos/s) através da janela se a concentração de hélio na superfície de alta pressão (forno) da janela for de $6{,}0 \times 10^{23}$ átomos/m^3 e na superfície de baixa pressão (exterior) for praticamente zero. O coeficiente de difusão para o hélio na sílica vítrea nessa temperatura de parede é de $1{,}0 \times 10^{-10}$ m^2/s.

5.28. A Figura 4.25 mostra que adições de Na_2O na sílica vítrea tendem a 'compactar' a estrutura, uma vez que íons de Na^+ preenchem os vazios abertos na estrutura da sílica. Essa característica estrutural pode ter um efeito significativo sobre a difusão de gás descrita no Problema 5.27. Considere a substituição da janela de sílica vítrea por uma janela de silicato de sódio (contendo 30%mol de Na_2O) com as mesmas dimensões. Para o vidro de silicato de sódio 'mais compacto', a concentração de hélio na superfície de alta pressão é reduzida para $3{,}0 \times 10^{22}$ átomos/m^3. Da mesma forma, o coeficiente de difusão para o hélio no vidro de silicato de sódio nessa temperatura da parede é reduzido para $2{,}5 \times 10^{-12}$ m^2/s. Calcule o fluxo em estado estacionário do hélio (em átomos/s) através dessa janela de substituição.

Seção 5.5 • Caminhos alternativos de difusão

5.29. As extremidades do gráfico de Arrhenius de $D_{\text{contorno de grão}}$ na Figura 5.18 são $D_{\text{contorno de grão}} = 3{,}2 \times 10^{-12}$ m^2/s em uma temperatura de 457 °C e $D_{\text{contorno de grão}} = 1{,}0 \times 10^{-10}$ m^2/s em uma temperatura de 689 °C. Usando esses dados, calcule a energia de ativação para a difusão em contornos de grão na prata.

5.30. As extremidades do gráfico de Arrhenius de $D_{\text{superfície}}$ na Figura 5.18 são $D_{\text{superfície}} = 7{,}9 \times 10^{-10}$ m^2/s em uma temperatura de 245 °C e $D_{\text{superfície}} = 6{,}3 \times 10^{-9}$ m^2/s em uma temperatura de 398 °C. Usando esses dados, calcule a energia para a difusão superficial na prata.

5.31. A contribuição da difusão nos contornos de grão às vezes pode ser vista a partir das medições de difusividade feitas em amostras policristalinas de tamanho de grão cada vez maiores. Como exemplo, desenhe os dados a seguir (como ln D *versus* ln[tamanho de grão]) para o coeficiente de difusão do Ni^{2+} no NiO a 480 °C, medidos como uma função do tamanho de grão de amostra.

Tamanho de grão (μm)	**D(m^2/s)**
1	$1{,}0 \times 10^{-19}$
10	$1{,}0 \times 10^{-20}$
100	$1{,}0 \times 10^{-21}$

5.32. Usando o gráfico do Problema 5.31, estime o coeficiente de difusão do Ni^{2+} no NiO a 480 °C para um material com tamanho de grão de 20 μm.

Capítulo 6 Comportamento mecânico

Máquinas de teste mecânico podem ser automatizadas para simplificar a análise do desempenho mecânico dos materiais em diversas aplicações de produtos. (Cortesia da MTS Systems Corporation.)

Conforme discutimos no Capítulo 1, provavelmente nenhum material está associado mais de perto com a profissão de engenharia do que os metais, como o aço estrutural. Neste capítulo, exploraremos algumas das principais propriedades mecânicas dos metais: tensão *versus* deformação, dureza e fluência (deformação). Embora este capítulo ofereça uma introdução a essas propriedades, uma apreciação da versatilidade dos metais será apresentada nos capítulos 9 e 10. O desenvolvimento microestrutural relacionado aos diagramas de fase será tratado no Capítulo 9, e o tratamento térmico baseado na cinética das reações no estado sólido, no Capítulo 10. Cada um desses tópicos lida com métodos para 'ajustar' as propriedades de determinadas ligas dentro de uma grande variedade de valores.

Muitas das propriedades mecânicas importantes dos metais se aplicam também a cerâmicas, embora seus valores possam ser muito diferentes para elas. Por exemplo, a fratura e a deformação frágeis desempenham papéis importantes nas aplicações estruturais das cerâmicas. A estrutura tipo líquido do vidro leva à deformação em alta temperatura por um mecanismo de fluxo viscoso. A produção de vidro temperado resistente a fraturas depende do controle exato dessa viscosidade.

Seguimos nossas discussões das propriedades mecânicas dos materiais inorgânicos, metais e cerâmicas, com uma discussão semelhante das propriedades mecânicas dos polímeros orgânicos. Uma tendência importante no projeto de engenharia é a concentração crescente nos chamados *polímeros da engenharia*, que possuem força e rigidez suficientemente altas para serem capazes de substituir os metais estruturais tradicionais. Normalmente, vemos que os polímeros exibem comportamento associado à sua estrutura molecular entrelaçada ou de cadeias longa. A deformação viscoelástica é um exemplo importante.

Dados de propriedades mecânicas estão disponíveis em inglês no site do livro, com experimentos relacionados no manual de laboratório.

6.1 Tensão *versus* deformação

Os metais são usados nos projetos da engenharia por muitos motivos, mas eles geralmente servem como elementos estruturais. Assim, neste capítulo, vamos nos concentrar inicialmente nas propriedades mecânicas dos metais.

METAIS

As propriedades mecânicas discutidas a seguir não são completas, mas incluem os principais fatores na seleção de um material durável para aplicações estruturais sob diversas condições de serviço. Enquanto analisamos essas várias propriedades, tentaremos usar um conjunto coerente e abrangente de amostras de metais e ligas, para demonstrar dados típicos e, especialmente, tendências importantes nos dados. A Tabela 6.1 lista 15 classes de amostras de metais e ligas, de maneira que cada classe representa um dos grupos abordados no Capítulo 11, sobre metais.

Tabela 6.1 Algumas ligas metálicas típicas

Liga	Designação UNS*	Constituinte principal	Principais elementos de liga (% p)															
			C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Mg	Al	Zn	Sn	Fe	Zr	Ag	Pd
1. Aço carbono: 1040 estirado a frio, reduzido a quente, sem alívio de tensão	G10400	Fe	0,4	0,75														
2. Aço de baixa liga: 8630 estirado a frio, reduzido a quente, sem alívio de tensão	G86300	Fe	0,3	0,8	0,2	0,5	0,5	0,2										
3. Aços inoxidáveis																		
a. Barra inoxidável 304, acabada a quente e recozida	S30400	Fe	0,08	2,0	1,0	19,0	9,0											
b. Inoxidável 304 sujeito a teste de fadiga longitudinal	S30400	Fe	0,08	2,0	1,0	19,0	9,0											
c. Inoxidável tipo 410, recozido a 595 °C	S41000	Fe	0,15	1,0	1,0	12,0												
4. Aço ferramenta: L2 (baixa liga, uso especial) temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 425 °C	T61202	Fe	0,7	0,5		1,0			0,2									
5. Superliga ferrosa: Inoxidável tipo 410 (ver liga 3c)																		
6. Ferros fundidos																		
a. Ferro dúctil (nodular), resfriamento rápido e têmpera		Fe	3,65	0,52	2,48		0,78			0,15								
b. Ferro dúctil, 60–40–18 (submetido a ensaio de tensão)	F32800	Fe	3,0		2,5													
7. Alumínio																		
a. 3003-H14	A93003	Al		1,25							1,0							
b. 2048, chapa	A92048	Al		0,40						3,3	1,5							
8. Magnésio																		
a. AZ31B, chapa laminada	M11311	Mg		0,2								3,0	1,0					
b. AM100A, liga fundida, têmpera F	M10100	Mg		0,1								10,0						
9. a. Titânio: Ti–5Al–2,5Sn, grau padrão	R54520	Ti										5,0		2,5				
b. Titânio: Ti–6Al–4V, grau padrão	R56400	Ti							4,0			6,0						
10. Cobre: bronze com alumínio, 9% acabado a frio	C62300	Cu										10,0			3,0			
11. Níquel: Monel 400, laminado a quente	N04400	Ni (66,5%)								31,5								
12. Zinco: AC41A, Nº 5 liga para fundição sob pressão	Z35530	Zn								1,0	0,04	4,0						
13. Chumbo: solda 50 Pb–50 Sn		Pb												50,0				
14. Metal refratário: Nb–1 Zr, R04261 recristalizado (grau comercial)		Nb														1,0		
15. Metal precioso: liga de ouro dentária		Au (76%)								8,0							13,0	2,0

* As designações de liga e as propriedades associadas, citadas nas tabelas 6.2, 6.4 e 6.11, são de *Metals Handbook*, 8. ed., vol. 1, e 9. ed., vols. 1–3, Ohio: American Society for Metals, 1961, 1978, 1979 e 1980.

Talvez as questões mais simples que um engenheiro de projeto possa fazer sobre um material estrutural sejam (1) "Quão forte ele é?" e (2) "Quanta deformação eu devo esperar dada uma certa carga?" Essa descrição básica do material é obtida pelo *ensaio de ruptura por tração*. A Figura 6.1 ilustra esse teste simples. A carga necessária para produzir um determinado alongamento é monitorada enquanto o corpo-de-prova é tracionado a uma velocidade constante. Uma curva de carga *versus* alongamento (Figura 6.2) é o resultado imediato desse tipo de teste. Um resultado mais geral sobre as características de material é obtido transformando-se os dados da Figura 6.2 em um gráfico. A curva de tensão *versus* deformação resultante aparece na Figura 6.3. Nela, a **tensão de engenharia**, σ, é definida como

$$\sigma = \frac{P}{A_0}, \tag{6.1}$$

onde P é a carga na amostra com uma área de seção reta original (tensão zero), A_0. A *seção reta da amostra* refere-se à região próxima à metade do comprimento do corpo-de-prova. Os corpos-de-prova são preparados de modo que a área seção reta nessa região seja uniforme e menor que nas extremidades agarradas pela máquina de teste. Essa região de área menor, conhecida como **comprimento útil**, experimenta a maior concentração de tensão, de modo que qualquer deformação significativa em tensões mais altas está localizada lá. A **deformação de engenharia**, ϵ, é definida como

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}, \tag{6.2}$$

onde l é o comprimento útil em determinada carga, e l_0 é o tamanho original (tensão zero). A Figura 6.3 é dividida em duas regiões distintas: (1) deformação elástica e (2) deformação plástica. A **deformação elástica** é a deformação temporária. Ela é totalmente recuperada quando a carga é removida. A região elástica corresponde à parte linear inicial da curva tensão-deformação. A **deformação plástica** é a deformação permanente. Ela não é recuperada quando a carga é removida, embora um pequeno componente elástico seja recuperado. A região plástica é a parte não-linear gerada quando a tensão total excede seu limite elástico. Normalmente, é difícil especificar exatamente o ponto em que a curva tensão–deformação se desvia da linearidade e entra na região plástica. A convenção normal é definir como o **limite de escoamento** (LE) a interseção da curva de deformação com uma linha reta paralela à parte elástica, deslocada em 0,2% no eixo da deformação (Figura 6.4). O limite de escoamento representa a tensão necessária para gerar essa pequena quantidade (0,2%) de deformação permanente. A Figura 6.5 indica a pequena quantidade de recuperação elástica que ocorre quando uma carga dentro da região plástica é liberada.

Figura 6.1 Ensaio de ruptura por tração.

Figura 6.2 Curva de carga *versus* alongamento obtida em um ensaio de ruptura por tração. O corpo-de-prova utilizado foi alumínio 2024-T81.

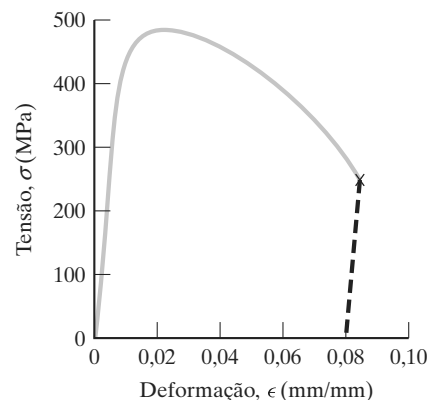



Figura 6.3 Curva de tensão *versus* deformação obtida normalizando-se os dados da Figura 6.2 para a geometria do corpo-de-prova.

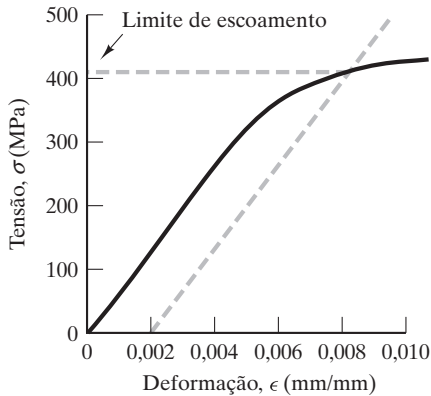



Figura 6.4 O limite de escoamento é definido em relação à interseção da curva de tensão-deformação com um 'deslocamento de 0,2%'. O limite de escoamento é uma indicação conveniente do começo da deformação plástica.

Figura 6.5 A recuperação elástica ocorre quando a tensão é removida de um corpo-de-prova que já passou pela deformação plástica.

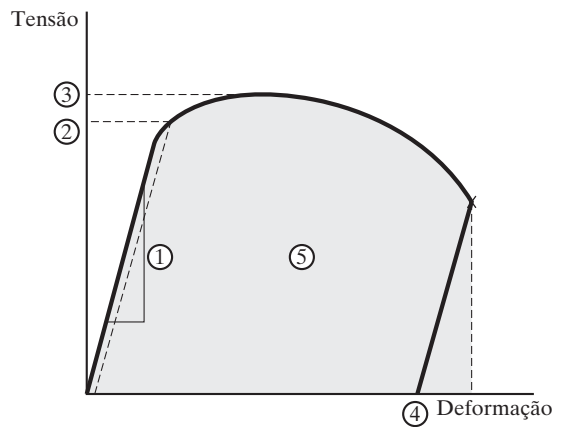



Figura 6.6 As principais propriedades mecânicas obtidas em um ensaio de tração: 1, módulo de elasticidade, E; 2, Tensão limite de escoamento, LE; 3, Limite de resistência à tração, LRT; 4, ductilidade, $100 \times \epsilon_{falha}$ (observe que a recuperação elástica ocorre após a fratura); e 5, módulo de resiliência = $\int \sigma \, d\epsilon$ (medida sob carga; daí a linha tracejada ser vertical).

A Figura 6.6 resume as principais propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração. A inclinação da curva de tensão–deformação na região elástica é o **módulo de elasticidade**, *E*, também conhecido como **módulo de Young***. A linearidade do gráfico de tensão–deformação na região elástica é uma apresentação gráfica da **lei de Hooke****:

$$\sigma = E\epsilon. \tag{6.3}$$

No site de apoio do livro você encontrará o artigo 'Ensaio de tensão uniaxial', em inglês, do ASM Handbook, vol. 8.

O módulo, *E*, é uma informação bastante prática. Ele representa a rigidez do material (ou seja, sua resistência à deformação elástica), que se manifesta como a quantidade de deformação em uso normal abaixo da tensão limite de escoamento e a elasticidade do material durante a moldagem. Assim como *E*, o limite de escoamento tem grande significado prático. Ele mostra a resistência do metal à deformação permanente e indica a facilidade com que o metal pode ser moldado por operações de laminação e estiramento.

Embora estejamos nos concentrando no comportamento dos metais sob cargas de tração, o aparelho de teste ilustrado na Figura 6.1 é usado rotineiramente em um modo reverso para produzir um ensaio compressivo. O módulo elástico, na verdade, costuma ser o mesmo para ligas metálicas testadas nos modos de tração ou compressão. Mais adiante, veremos que o comportamento elástico sob cargas de cisalhamento também está relacionado ao módulo de tração.

Deve-se observar que muitos engenheiros de projeto, especialmente no campo aeroespacial, estão mais interessados na densidade de resistência por unidade do que na resistência ou na densidade individualmente. (Se duas ligas tiverem, cada uma, resistência

* Thomas Young (1773–1829), físico e médico inglês, foi o primeiro a definir o módulo da elasticidade. Embora essa contribuição tenha tornado seu nome famoso na mecânica dos sólidos, suas realizações mais brilhantes foram no campo da óptica. Ele foi, em grande parte, responsável pela aceitação da teoria ondulatória da luz.

** Robert Hooke (1635–1703), físico inglês, foi um dos cientistas mais brilhantes do século XVII, além de uma de suas personalidades mais intratáveis. Suas brigas com colegas cientistas, como Isaac Newton, não diminuíram seus feitos, que incluíram a lei do comportamento elástico (Equação 6.3) e o uso da palavra 'célula' para descrever os blocos de montagem estruturais dos sistemas biológicos, que ele descobriu nos estudos com microscópio óptico.

adequada, aquela com menor densidade é preferida por causa da potencial economia de combustível.) A densidade de resistência por unidade geralmente é chamada de **resistência específica**, ou **razão resistência-peso**, e é discutida em relação às propriedades dos compósitos na Seção 14.5. Outro termo de importância prática para a engenharia é a **tensão residual**, definida como a tensão restante dentro de um material estrutural depois que todas as cargas aplicadas são removidas. Essa tensão normalmente ocorre após vários tratamentos termomecânicos, como solda e usinagem.

À medida que a deformação plástica representada na Figura 6.6 continua em tensões acima da tensão limite de escoamento, a tensão da engenharia continua a subir até um máximo. Essa tensão máxima é chamada de *limite de resistência à tração final*, ou simplesmente **limite de resistência à tração** (LRT). Dentro da região da curva de tensão-deformação entre LE e LRT, o fenômeno de aumento da resistência com o aumento de deformação é chamado de **endurecimento por encruamento**. O endurecimento por deformação é um fator importante na modelagem de metais por **trabalho a frio** (ou seja, a deformação plástica que ocorre bem abaixo de metade do ponto de fusão absoluto). Pode parecer, pela Figura 6.5, que a deformação plástica além do LRT suaviza o material porque a tensão de engenharia cai. Em vez disso, essa queda na tensão é simplesmente o resultado do fato de a tensão e a deformação da engenharia serem definidas em relação a dimensões originais do corpo-de-prova. No limite de resistência à tração final, a amostra começa a *criar um pescoço* dentro do comprimento útil (Figura 6.7). A verdadeira tensão ($\sigma_{tr} = P/A_{real}$) continua a subir até o ponto de fratura (veja a Figura 6.8).

Para muitos metais e ligas, a região da curva da tensão verdadeira (σ_T) *versus* a deformação verdadeira

Figura 6.7 Pescoço de um corpo-de-prova em um ensaio de tração dentro de seu comprimento útil após a extensão além do limite de resistência à tração. (Cortesia de R. S. Wortman.)

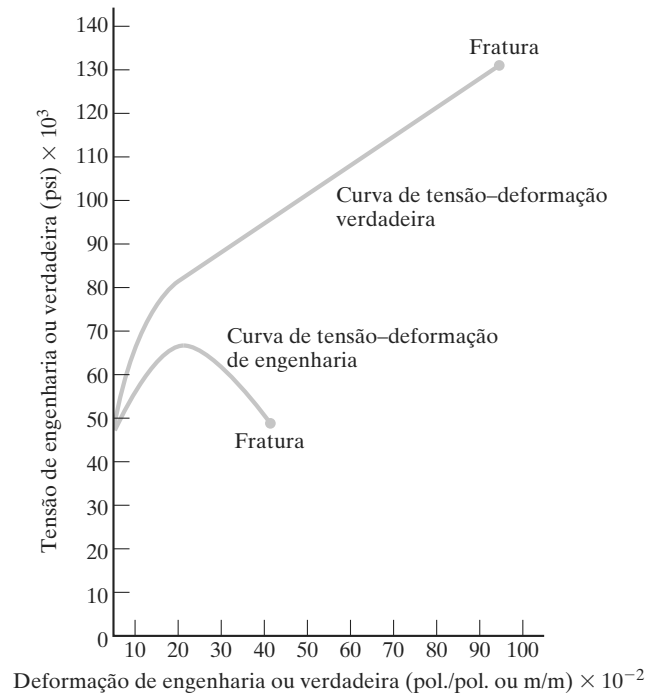



Figura 6.8 A tensão verdadeira (carga dividida pela área real na região do pescoço) continua a subir até o ponto de fratura, ao contrário do comportamento da tensão da engenharia. (De R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2. ed., Houghton Mifflin Company, 1981, usado com permissão.)

(ϵ_T) entre o começo da deformação plástica (correspondente ao limite de resistência à tração na curva da tensão da engenharia *versus* deformação de engenharia) e o começo do pescoço (correspondente à tensão de tração na curva de tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia) pode ser aproximada por

$$\sigma_T = K\epsilon_T^n \quad (6.4)$$

onde K e n são constantes com valores para determinado metal ou liga dependentes de sua história termomecânica (por exemplo, grau de trabalho mecânico ou tratamento térmico). Em outras palavras, a curva da tensão verdadeira *versus* deformação verdadeira nessa região é quase reta quando desenhada em escala logarítmica. A inclinação do gráfico log-log é o parâmetro n, chamado de **expoente de encruamento**. Para aços com baixos teores de carbono, usados para formas complexas, o valor de n em geral será de aproximadamente 0,22. Valores mais altos, até 0,26, indicam uma capacidade melhorada de serem deformados durante o processo de modelagem sem estreitamento em excesso ou fratura da peça.

A tensão de engenharia na fratura da Figura 6.6 é menor que o LRT e, ocasionalmente, ainda menor que o LE. Infelizmente, a complexidade dos estágios finais do pescoço faz com que o valor da tensão de ruptura varie substancialmente de um corpo-de-pro-

Tabela 6.2 Dados de ensaio de tração para as ligas da Tabela 6.1

Liga	E [GPa (psi)]	LE [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na fratura
1. Aço carbono 1040	200,0 (29,0 × 10^6)	600 (87)	750 (109)	17
2. Aço de baixa liga 8630		680 (99)	800 (116)	22
3. a. Aço inoxidável 304	193,0 (28,0 × 10^6)	205 (30)	515 (75)	40
c. Aço inoxidável 410	200,0 (29,0 × 10^6)	700 (102)	800 (116)	22
4. Aço ferramenta L2		1.380 (200)	1.550 (225)	12
5. Superliga ferrosa (410)	200,0 (29,0 × 10^6)	700 (102)	800 (116)	22
6. a. Ferro dúctil, resfriado rapidamente	165,0 (24,0 × 10^6)	580 (84)	750 (108)	9,4
b. Ferro dúctil, 60–40–18	169,0 (24,5 × 10^6)	329 (48)	461 (67)	15
7. a. Alumínio 3003-H14	70,0 (10,2 × 10^6)	145 (21)	150 (22)	8–16
b. 2048, alumínio em chapa	70,3 (10,2 × 10^6)	416 (60)	457 (66)	8
8. a. Magnésio AZ31B	45,0 (6,5 × 10^6)	220 (32)	290 (42)	15
b. Magnésio fundido AM100A	45,0 (6,5 × 10^6)	83 (12)	150 (22)	2
9. a. Ti–5Al–2,5 Sn	107,0–110,0 (15,5–16,0 × 10^6)	827 (120)	862 (125)	15
b. Ti–6Al–4V	110,0 (16,0 × 10^6)	825 (120)	895 (130)	10
10. Bronze com alumínio, 9% (liga de cobre)	110,0 (16,1 × 10^6)	320 (46,4)	652 (94,5)	34
11. Monel 400 (liga de níquel)	179,0 (26,0 × 10^6)	283 (41)	579 (84)	39,5
12. Zinco AC41A			328 (47,6)	7
13. Solda 50:50 (liga de chumbo)		33 (4,8)	42 (6,0)	60
14. Nb–1 Zr (metal refratário)	68,9 (10 × 10^6)	138 (20)	241 (35)	20
15. Liga de ouro dentária (metal precioso)			310–380 (45–55)	20–35

Tabela 6.3 Valores típicos de parâmetros[a] de endurecimento por encruamento para diversos metais e ligas

Liga	*K* [MPa (ksi)]	*n*
Aço com baixo teor de carbono (recozido)	530 (77)	0,26
Aço de baixa liga 4340 (recozido)	640 (93)	0,15
Aço inoxidável 304 (recozido)	1.275 (185)	0,45
Al (recozido)	180 (26)	0,20
Liga de alumínio 2024 (tratada termicamente)	690 (100)	0,16
Cu (recozido)	315 (46)	0,54
Bronze, 70Cu–30Zn (recozido)	895 (130)	0,49

Fonte: Dados de S. Kalpakjian, *Manufacturing Processes for Engineering Materials*, Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company, 1984.

[a]Definido pela Equação 6.4.

va para outro. Mais útil é a deformação na ruptura. **Ductilidade** é constantemente quantificada como o alongamento percentual na fratura (= 100 x ϵ_{falha}). Uma definição menos usada é a redução percentual na área [= $(A_0 - A_{final}) / A_0$]. Os valores para a ductilidade das duas definições diferentes, em geral, não são iguais. Também devemos observar que o valor do alongamento percentual na fratura é uma função do comprimento útil usado. Os valores tabelados são constantemente especificados para um comprimento útil com medida de 2 polegadas. A ductilidade indica a capacidade geral do metal de ser deformado plasticamente. As implicações práticas dessa capacidade incluem a conformabilidade durante a fabricação e a redução das tensões localmente altas nas extremidades de trincas durante a carga estrutural (veja a discussão de resiliência na fratura no Capítulo 8).

Também é útil saber se uma liga é forte e dúctil. Uma liga de alta resistência e altamente frágil pode ser tão inútil quanto uma liga maleável com resistência inaceitavelmente baixa. A Figura 6.9 compara esses dois extremos

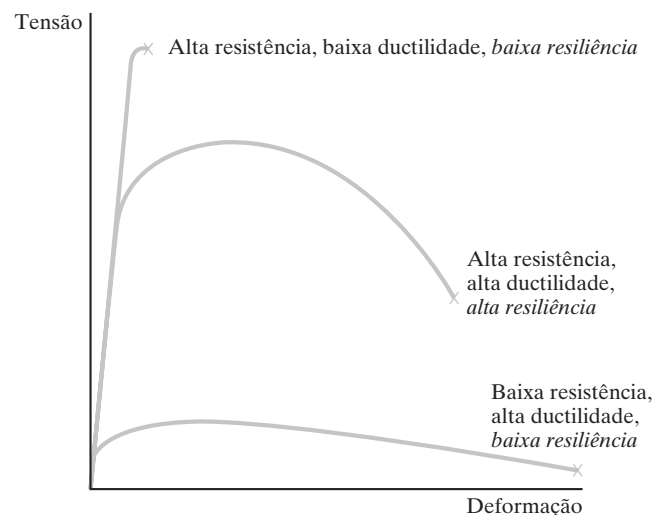



Figura 6.9 A dureza de uma liga depende de uma combinação de resistência e ductilidade.

a uma liga com alta resistência e ductilidade substancial. O termo **tenacidade** é usado para descrever essa combinação de propriedades. A Figura 6.6 mostra que esta é convenientemente definida como a área total sob a curva tensão–deformação. Como os dados $\sigma-\epsilon$ integrados não estão rotineiramente disponíveis, temos de monitorar as magnitudes relativas da resistência (LE e LRT) e da ductilidade (alongamento percentual na fratura).

Os valores de quatro dos cincos parâmetros básicos do ensaio de tração (definidos na Figura 6.6) para as ligas da Tabela 6.1 são dados na Tabela 6.2. Os valores dos parâmetros de encruamento da Equação 6.4, K e n, são dados na Tabela 6.3.

A aparência geral da curva de tensão *versus* deformação na Figura 6.3 é típica de uma grande variedade de ligas metálicas. Para certas ligas (especialmente aços de baixo teor de carbono), a curva da Figura 6.10 é obtida. A distinção óbvia para esse último caso é uma quebra distinta da região elástica em um **pico de escoamento**, também chamado de **limite de escoamento superior**. O padrão de ondulação distinto após o pico de escoamento é associado à deformação não-homogênea, que começa em um ponto de concentração de tensão (normalmente perto das garras no corpo-de-prova). Um **limite de escoamento inferior** é definido no final do padrão de ondulação e no começo da deformação plástica geral.

A Figura 6.11 ilustra outra característica importante da deformação elástica, a saber, uma contração perpendicular à extensão causada por uma tensão de tração. Esse efeito é caracterizado pelo **coeficiente de Poisson***, ν, onde

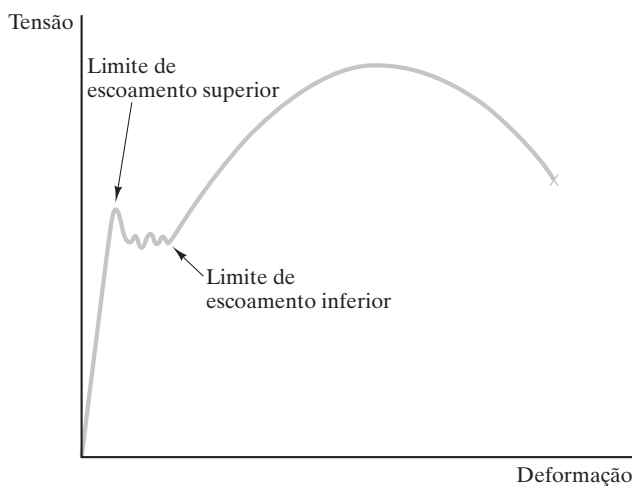



Figura 6.10 Para um aço com baixo teor de carbono, a curva de tensão *versus* deformação inclui limites de escoamento superior e inferior.

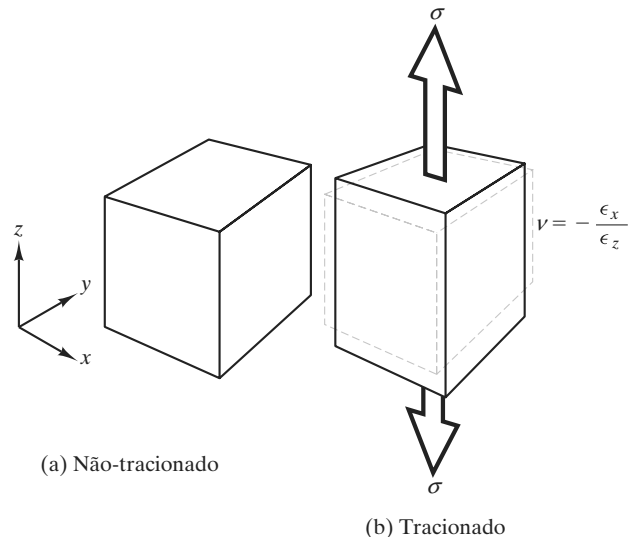



Figura 6.11 O coeficiente de Poisson (ν) caracteriza a contração perpendicular à extensão causada por uma tensão de tração.

$$\nu = \frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} \tag{6.5}$$

e onde as deformações nas direções x e z são definidas como mostra a Figura 6.11. (Existe uma expansão correspondente perpendicular à compressão causada por uma tensão compressiva.) Embora o coeficiente de Poisson não apareça diretamente na curva de tensão *versus* deformação, ela é, com o módulo elástico, a descrição mais fundamental do comportamento elástico dos materiais da engenharia. A Tabela 6.4 resume os valores de ν para diversas ligas comuns. Observe que os valores caem dentro da faixa relativamente estreita de 0,26 a 0,35.

A Figura 6.12 ilustra a natureza da deformação elástica em uma carga de cisalhamento pura. A **tensão de cisalhamento**, τ, é definida como

$$\tau = \frac{P_s}{A_s}, \tag{6.6}$$

onde P_s é a força na amostra e A_s é a área da amostra paralela (em vez de perpendicular) à carga aplicada. A tensão de cisalhamento produz um deslizamento angular (α) com a **deformação de cisalhamento**, γ, sendo definida como

$$\gamma = \tan \alpha, \tag{6.7}$$

que é igual a $\Delta y/z_0$ na Figura 6.12. O **módulo de cisalhamento**, ou **módulo de rigidez**, G, é definido (de uma maneira comparável à Equação 6.3) como

$$G = \frac{\tau}{\gamma}. \tag{6.8}$$

* Simeon-Denis Poisson (1781–1840), matemático francês, sucedeu Fourier como professor na École Polytechnique. Embora não gerasse resultados originais da forma como Fourier havia feito, Poisson foi mestre na aplicação de um tratamento matemático diligente a questões não resolvidas levantadas por outros. Ele é mais conhecido pela distribuição de Poisson, que trata da probabilidade para grandes sistemas numéricos.

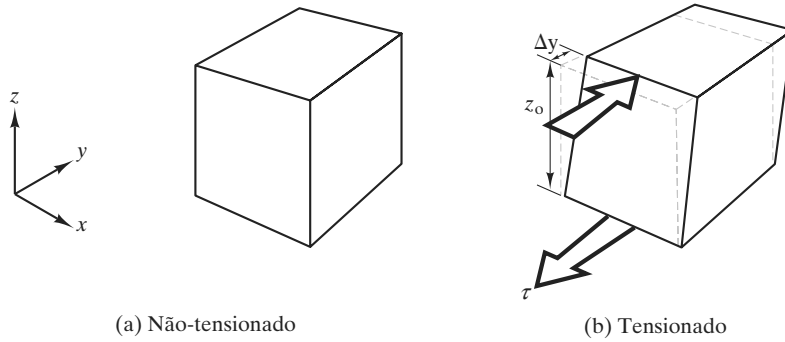



Figura 6.12 Deformação elástica sob uma tensão de cisalhamento.

Tabela 6.4 Razão de Poisson e módulo de cisalhamento para as ligas da Tabela 6.1.

Liga	ν	G(GPa)	G/E
1. Aço carbono 1040	0,30		
2. Aço carbono 8630	0,30		
3. a. Aço inoxidável 304	0,29		
6. b. Ferro dúctil, 60–40–18	0,29		
7. a. Alumínio 3003-H14	0,33	25	0,36
8. a. Magnésio AZ31B	0,35	17	0,38
b. Magnésio fundido AM100A	0,35		
9. a. Ti–5Al–2,5Sn	0,35	48	0,44
b. Ti–6Al–4V	0,33	41	0,38
10. Bronze com alumínio, 9% (liga de cobre)	0,33	44	0,40
11. Monel 400 (liga de níquel)	0,32		

O módulo de cisalhamento, G, e o módulo elástico, E, estão relacionados, para pequenas tensões, pelo coeficiente de Poisson, a saber,

$$E = 2G(1 + \nu). \tag{6.9}$$

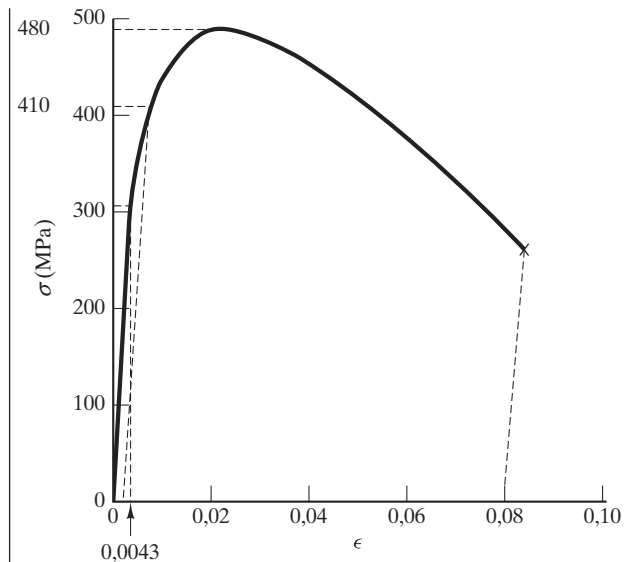
Valores típicos de G aparecem na Tabela 6.4. Como os dois módulos estão relacionados por ν (Equação 6.9) e ν está dentro de uma faixa estreita, a razão de G/E é relativamente fixa para a maioria das ligas em cerca de 0,4 (veja a Tabela 6.4).

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.1

Pela Figura 6.3, calcule E, LE, LRT e o alongamento percentual na fratura para o corpo-de-prova de alumínio 2024-T81.

SOLUÇÃO

Para obter o módulo de elasticidade, E, observe que a tensão em $\sigma = 300$ MPa é 0,0043 (como mostra a figura a seguir). Então,

$$E = \frac{\sigma}{E} = \frac{300 \times 10^6 \text{ Pa}}{0,0043} = 70 \text{ GPa}.$$

A construção com deslocamento de 0,2% gera

$$\text{LE} = 410 \text{ MPa}.$$

O máximo para a curva de tensão–deformação gera

$$\text{LRT} = 480 \text{ MPa}.$$

Finalmente, a deformação na fratura é $\epsilon_f = 0,08$, gerando

$$\% \text{ alongamento na falha} = 100 \times \epsilon_f = 8\%.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.2

Uma barra com diâmetro de 10 mm de aço carbono 1040 (veja a Tabela 6.2) está sujeita a uma tração de 50.000 N, levando-a além de seu limite de escoamento. Calcule a recuperação elástica que ocorreria na remoção da carga de tração.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 6.1 para calcular a tensão de engenharia, temos

$$\sigma = \frac{P}{A_0} = \frac{50.000 \text{ N}}{\pi(5 \times 10^{-3} \text{ m})^2} = 637 \times 10^6 \frac{N}{m^2}$$
$$= 637 \text{ MPa},$$

que está entre o LE (600 MPa) e o LRT (750 MPa) para essa liga (Tabela 6.2).
A recuperação elástica pode ser calculada a partir da lei de Hooke (Equação 6.3) usando o módulo elástico da Tabela 6.2:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E}$$
$$= \frac{637 \times 10^6 \text{ Pa}}{200 \times 10^9 \text{ Pa}}$$
$$= 3{,}18 \times 10^{-3}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.3

(a) Uma vara de 10 mm de diâmetro de liga de alumínio 3003-H14 é sujeita a uma carga de tração de 6 kN. Calcule o diâmetro resultante da vara.
(b) Calcule o diâmetro se essa vara estiver sujeita a uma carga compressiva de 6 kN.

SOLUÇÃO

(a) Pela Equação 6.1, a tensão de engenharia é

$$\sigma = \frac{P}{A_0}$$
$$= \frac{6 \times 10^3 \text{ N}}{\pi\left(\frac{10}{2} \times 10^{-3} \text{ m}\right)^2} = 76{,}4 \times 10^6 \frac{N}{\text{m}^2} = 76{,}4 \text{ MPa}$$

Pela Tabela 6.2, vemos que essa tensão está bem abaixo do limite de escoamento (145 MPa) e, como resultado, a deformação é elástica.
Pela Equação 6.3, podemos calcular a deformação de tração usando o módulo elástico da Tabela 6.2:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{76{,}4 \text{ MPa}}{70 \times 10^3 \text{ MPa}} = 1{,}09 \times 10^{-3}.$$

Se usarmos a Equação 6.5 e o valor para ν da Tabela 6.4, a deformação para o diâmetro pode ser calculada como

$$\epsilon_{\text{diâmetro}} = -\nu\epsilon_z = -(0{,}33)(1{,}09 \times 10^{-3})$$
$$= -3{,}60 \times 10^{-4}.$$

O diâmetro resultante pode, então, ser determinado (semelhante à Equação 6.2) por

$$\epsilon_{\text{diâmetro}} = \frac{d_f - d_0}{d_0}$$

ou

$$d_f = d_0(\epsilon_{\text{diâmetro}} + 1) = 10 \text{ mm}(-3{,}60 \times 10^{-4} + 1)$$
$$= 9{,}9964 \text{ mm}.$$

(b) Para uma tensão compressiva, a deformação no diâmetro será da mesma magnitude, mas com sinal oposto; ou seja,

$$\epsilon_{\text{diâmetro}} = +3{,}60 \times 10^{-4}.$$

Como resultado, o diâmetro final será

$$d_f = d_0(\epsilon_{\text{diâmetro}} + 1) = 10 \text{ mm}(+3{,}60 \times 10^{-4} + 1)$$
$$= 10{,}0036 \text{ mm}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 6.1

No Exemplo de Problema 6.1, as propriedades mecânicas básicas de um alumínio 2024-T81 são calculadas com base em sua curva de tensão–deformação (Figura 6.3). Na tabela a seguir estão os dados de carga-alongamento para um aço inoxidável tipo 304 semelhante ao apresentado na Figura 6.2. Esse aço é semelhante à liga 3(a) na Tabela 6.2, exceto por ter um histórico termomecânico diferente, dando-lhe uma resistência ligeiramente mais alta com ductilidade inferior. **(a)** Desenhe esses dados de uma maneira semelhante ao gráfico mostrado na Figura 6.2. **(b)** Refaça o desenho desses dados como uma curva de tensão–deformação semelhante à mostrada na Figura 6.3. **(c)** Refaça o desenho dos dados de deformação iniciais em uma escala expandida, semelhante à que usamos para a Figura 6.4. **(d)** Usando os resultados das partes **(a)-(c)**, calcule **(d)** *E*, **(e)** LE, **(f)** LRT e **(g)** alongamento percentual na fratura para esse aço inoxidável 304. Para as partes **(d)–(f)**, expresse as respostas nas unidades Pa e psi.

PROBLEMA PRÁTICO 6.2

Para o aço inoxidável 304 introduzido no Problema Prático 6.1, calcule a recuperação elástica para o corpo-de-prova na remoção da carga de **(a)** 35.720 N e **(b)** 69.420 N. (Veja o Exemplo de Problema 6.2.)

Carga (N)	Comprimento útil (mm)	Carga (N)	Comprimento útil (mm)
0	50.8000	35.220	50.9778
4.890	50.8102	35.720	51.0032
9.779	50.8203	40.540	51.8160
14.670	50.8305	48.390	53.3400
19.560	50.8406	59.030	55.8800
24.450	50.8508	65.870	58.4200
27.620	50.8610	69.420	60.9600
29.390	50.8711	69.670 (máximo)	61.4680
32.680	50.9016	68.150	63.5000
33.950	50.9270	60.810 (fratura)	66.0400 (após fratura)
34.580	50.9524		

Diâmetro original do corpo-de-prova: 12,7 mm.

PROBLEMA PRÁTICO 6.3

Para a liga no Exemplo de Problema 6.3, calcule o diâmetro da vara no limite de escoamento indicado na Tabela 6.2.

CERÂMICAS E VIDROS

Muitas das propriedades mecânicas discutidas para os metais são igualmente importantes para cerâmicas ou vidros usados nas aplicações estruturais. Além disso, a natureza diferente desses não-metais leva a alguns comportamentos mecânicos ímpares.

Ligas metálicas geralmente demonstram uma quantidade significativa de deformação plástica em um ensaio de tração típico. Ao contrário, cerâmicas e vidros geralmente não fazem isso. A Figura 6.13 mostra resultados característicos para o carregamento não-axial do Al_2O_3 denso policristalino. Na Figura 6.13a, a ruptura da amostra ocorreu na região elástica. Essa **fratura frágil** é característica das cerâmicas e vidros. Outra característica igualmente importante é ilustrada pela diferença entre as partes da Figura 6.13. A Figura 6.13a ilustra a resistência à fratura em um ensaio de tração (280 MPa), enquanto a Figura 6.13b mostra o mesmo para um ensaio de compressão (2.100 MPa). Esse é um exemplo especialmente dramático pelo fato de as cerâmicas serem relativamente fracas sob tensão, mas relativamente fortes sob compressão. Esse comportamento é compartilhado por alguns ferros fundidos (Capítulo 11) e concreto (Capítulo 14). A Tabela 6.5 resume os módulos de elasticidade e as resistências de algumas cerâmicas e vidros. O parâmetro de resistência é o módulo de ruptura, um valor calculado a partir dos dados em um ensaio de flexão. O **módulo de ruptura (MOR)** é dado por

$$\text{MOR} = \frac{3FL}{2bh^2}, \qquad (6.10)$$

onde F é a força aplicada e b, h e L são dimensões definidas na Figura 6.14. O MOR às vezes é conhecido como resistência à flexão (RF) e é semelhante em magnitude ao limite de resistência à tração, pois o modo de ruptura na flexão é de tração (ao longo da aresta mais externa da amostra). O ensaio de flexão, ilustrado na Figura 6.14, é freqüentemente mais fácil de conduzir em materiais frágeis que o ensaio de tração tradicional. Os valores do coeficiente de Poisson são dados na Tabela 6.6. Pode-se observar, comparando as tabelas 6.4 e 6.6, que ν para os metais normalmente é $\approx \frac{1}{3}$ e, para as cerâmicas, $\approx \frac{1}{4}$.

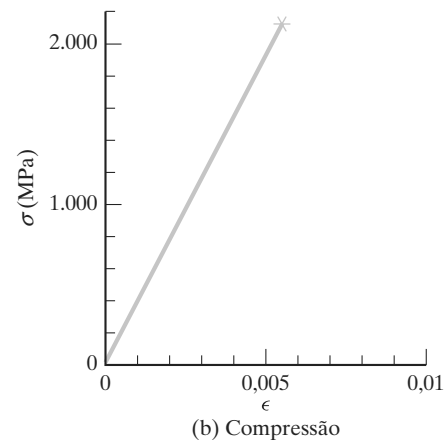
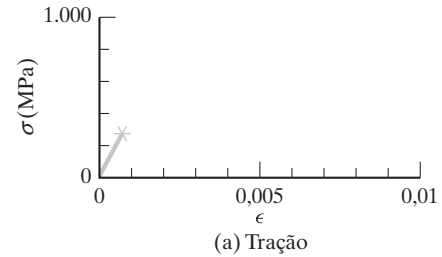



Figura 6.13 A natureza frágil da fratura na cerâmica é ilustrada por essas curvas de tensão–deformação, que mostram apenas um comportamento linear e elástico. Em (a), a fratura ocorre em uma tensão de tração de 280 MPa. Em (b), uma resistência compressiva de 2.100 MPa é observada. O corpo-de-prova nos dois ensaios é Al_2O_3 densa e policristalina.

Para apreciar o motivo do comportamento mecânico das cerâmicas estruturais, temos de considerar a concentração de tensão nas pontas da trinca. Para materiais puramente frágeis, o **modelo de trincas de Griffith*** se aplica. Griffith considerou que, em qualquer material real, haveria diversas trincas elípticas na superfície e/ou no interior. Pode-se mostrar que a maior tensão (σ_m) na ponta dessa trinca é

$$\sigma_m \simeq 2\sigma\left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2}, \qquad (6.11)$$

onde σ é a tensão aplicada, c é o comprimento da trinca definido na Figura 6.15 e ρ é o raio da ponta da trinca. Como o raio da ponta da trinca pode ser tão pequeno quanto um espaçamento interatômico, a intensificação da tensão pode ser muito grande. A produção e o tratamento rotineiro das cerâmicas e vidros tornam as falhas de Griffith inevitáveis. Logo, esses materiais são relativamente fracos sob tração. Uma carga compressiva tende a fechar, e não abrir, as falhas de Griffith e, conseqüentemente, não diminuem a resistência inerente dos materiais ligados iônica e covalentemente.

---

* Alan Arnold Griffith (1893–1963), engenheiro britânico. A carreira de Griffith foi dedicada principalmente à engenharia aeronáutica. Ele foi um dos primeiros a sugerir que a turbina a gás seria um sistema de propulsão viável para aeronaves. Em 1920, ele publicou sua pesquisa sobre a resistência das fibras de vidro, o que tornaria seu nome um dos mais conhecidos no campo da engenharia de materiais.

Tabela 6.5 Módulo de elasticidade e resistência (módulo de ruptura) para algumas cerâmicas e vidros

	E (MPa)	MOR (MPa)
1. Porcelana mulita (aluminossilicato)	69×10^3	69
2. Porcelana esteatita (aluminossilicato de magnésia)	69×10^3	140
3. Tijolo refratário (aluminossilicato)	97×10^3	5,2
4. Cristais de alumina (Al_2O_3)	380×10^3	340–1.000
5. Alumina sinterizada[a] (~5% de porosidade)	370×10^3	210–340
6. Porcelana de alumina (90–95% de alumina)	370×10^3	340
7. Magnésia sinterizada[a] (~5% de porosidade)	210×10^3	100
8. Tijolo de magnesita (magnésia)	170×10^3	28
9. Espinélio sinterizado[a] (aluminato de magnésia) (~5% de porosidade)	238×10^3	90
10. Zircônia estabilizada sinterizada[a] (~5% porosidade)	150×10^3	83
11. Berílio sinterizado[a] (~5% de porosidade)	310×10^3	140–280
12. Carbeto de silício denso (~5% de porosidade)	470×10^3	170
13. Carbeto de silício ligado (~20% de porosidade)	340×10^3	14
14. Carbeto de boro prensado a quente[b] (~5% de porosidade)	290×10^3	340
15. Nitreto de boro prensado a quente[b] (~5% de porosidade)	83×10^3	48–100
16. Vidro de sílica	$72{,}4 \times 10^3$	107
17. Vidro de borossilicato	69×10^3	69

Fonte: W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.

[a]Sinterização refere-se à fabricação do produto pela ligação de partículas de pó pela difusão em estado sólido em alta temperatura (> metade do ponto de fusão absoluto). Veja uma descrição mais detalhada na Seção 10.6.

[b]Prensagem a quente é a sinterização acompanhada da aplicação de alta pressão.

Tabela 6.6 Coeficiente de Poisson para algumas cerâmicas e vidros

	ν
1. Al_2O_3	0,26
2. BeO	0,26
3. CeO_2	0,27–0,31
4. Cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)	0,31
5. Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	0,25
6. SiC	0,19
7. Si_3N_4	0,24
8. TaC	0,24
9. TiC	0,19
10. TiO_2	0,28
11. ZrO_2 parcialmente estabilizada	0,23
12. ZrO_2 totalmente estabilizada	0,23–0,32
13. Vitro-cerâmica ($MgO–Al_2O_3–SiO_2$)	0,24
14. Vidro de borossilicato	0,2
15. Vidro de cordierita	0,26

Fonte: Dados de *Ceramic Source* '86 and *Ceramic Source* '87, Ohio: American Ceramic Society, Columbus, 1985/6.

Figura 6.14 O ensaio de flexão que gera um módulo de ruptura. Esse parâmetro de resistência é semelhante em magnitude a uma resistência à tração. A fratura ocorre ao longo da aresta mais externa da amostra, que está sob uma carga de tração.

O estiramento de fibras de vidro de pequeno diâmetro em uma atmosfera controlada é um modo de evitar as falhas de Griffith. As fibras resultantes podem demonstrar limites de resistência à tração que se aproximam da força de ligação atômica teórica do material, o que ajuda a torná-las excelentes fibras de reforço para sistemas compósitos.

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.4

Uma placa de vidro contém uma trinca superficial em escala atômica. (Considere que o raio da ponta da trinca é aproximadamente igual ao diâmetro de um íon de O^{2-}.) Dado que a trinca tem 1 μm de extensão e a resistência teórica do vidro sem defeito é de 7,0 GPa, calcule a resistência à fratura da chapa.

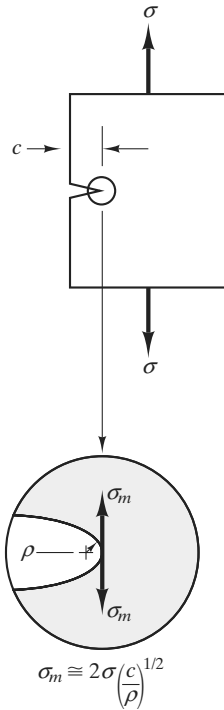



Figura 6.15 Tensão (σ_m) na ponta de uma trinca de Griffith.

SOLUÇÃO

Essa é uma aplicação da Equação 6.11:

$$\sigma_m = 2\sigma\left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2}.$$

Modificando, temos

$$\sigma = \frac{1}{2}\sigma_m\left(\frac{\rho}{c}\right)^{1/2}.$$

Usando o Apêndice 2, temos

$$\rho = 2r_{O^{2-}} = 2(0{,}132 \text{ nm})$$
$$= 0{,}264 \text{ nm}.$$

Então,

$$\sigma = \frac{1}{2}(7{,}0\times10^9 \text{ Pa})\left(\frac{0{,}264\times10^{-9} \text{ m}}{1\times10^{-6} \text{ m}}\right)^{1/2}$$
$$= 57 \text{ MPa}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 6.4

Calcule a resistência à fratura de determinada chapa de vidro contendo **(a)** uma trinca superficial de 0,5 μm de extensão e **(b)** uma trinca superficial de 5 μm de extensão. Exceto pelo comprimento da trinca, use as condições descritas no Exemplo de Problema 6.4.

POLÍMEROS

Assim como as cerâmicas, as propriedades mecânicas dos polímeros podem ser descritas com grande parte do vocabulário introduzido para os metais. O limite de resistência à tração e o módulo de elasticidade são importantes parâmetros de projeto para os polímeros, assim como para os materiais estruturais inorgânicos.

Com a disponibilidade cada vez maior de polímeros de engenharia para a substituição dos metais, há uma ênfase maior na apresentação do comportamento mecânico dos polímeros em um formato semelhante ao que é usado para os metais. A ênfase principal se encontra sobre os dados de tensão *versus* deformação. Embora os valores de resistência e módulo sejam parâmetros importantes para esses materiais, aplicações de projeto constantemente envolvem um modo de flexão, em vez de um de tração. Como resultado, a resistência à flexão e o módulo de flexão são constantemente citados.

Conforme já observamos, a **resistência a flexão** (RF) é equivalente ao módulo de ruptura definido para cerâmicas na Equação 6.10 e na Figura 6.14. Para a mesma geometria do corpo-de-prova em teste, o **módulo de flexão**, ou **módulo de elasticidade na flexão** (E_{flex}), é

$$E_{flex} = \frac{L^3 m}{4bh^3}, \tag{6.12}$$

onde m é a inclinação da tangente à porção linear da curva de carga-deflexão, e todos os outros termos são definidos em relação à Equação 6.10 e à Figura 6.14. Uma vantagem importante do módulo de flexão para os polímeros é que ele descreve os efeitos combinados da deformação compressiva (adjacente ao ponto da carga aplicada na Figura 6.14) e da deformação de tração (no lado oposto do corpo-de-prova). Para os metais, conforme já observamos, os módulos de tração e compressão geralmente são iguais. Para muitos polímeros, tais módulos diferem significativamente.

Alguns polímeros, especialmente os elastômeros, são usados em estruturas para fins de isolamento e absorção de choque e vibração. Para essas aplicações, um módulo elástico 'dinâmico' é mais útil para caracterizar o desempenho do polímero sob uma carga mecânica em oscilação. Para os elastômeros em geral, o módulo dinâmico é maior que o módulo estático. Para alguns compostos, os dois módulos podem diferir por um fator de dois. O **módulo dinâmico de elasticidade**, E_{din} (em MPa), é

$$E_{din} = CIf^2, \tag{6.13}$$

onde C é uma constante dependente da geometria específica do ensaio, I é o momento de inércia (em kg · m²) da viga e pesos usados no ensaio dinâmico e f é a freqüência da vibração (em ciclos/s) para o ensaio. A Equação 6.13 vale para as medições compressiva e de cisalhamento, com a constante C tendo um valor diferente em cada caso.

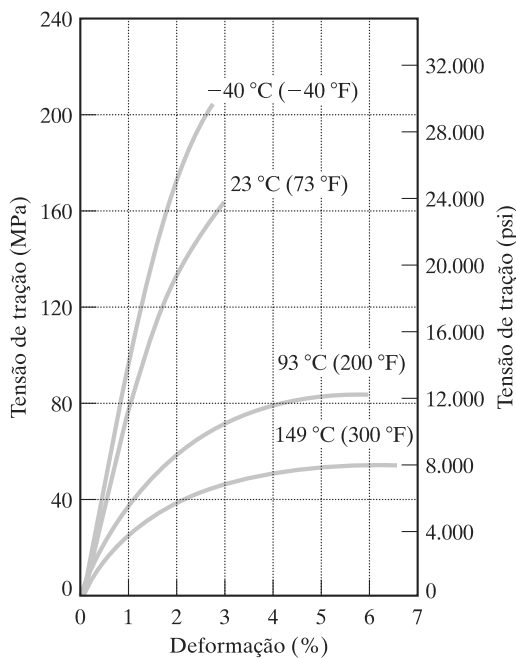



Figura 6.16 Curvas de tensão *versus* deformação para um polímero de engenharia de poliéster. (De *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*, usado com permissão.)

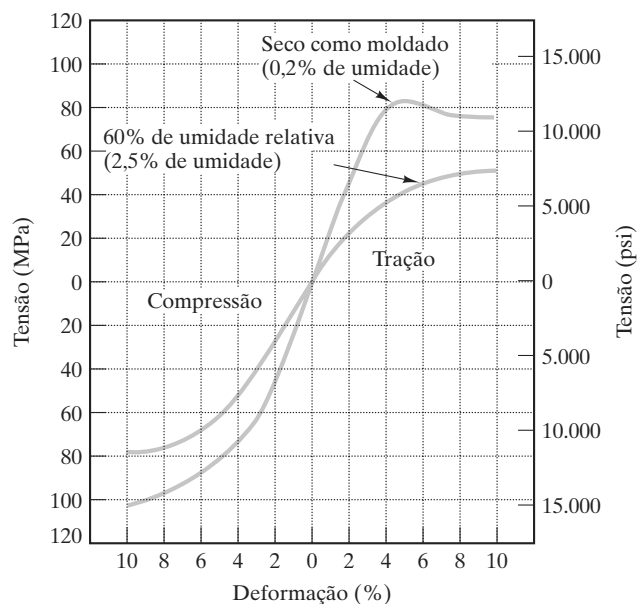



Figura 6.17 Curvas de tensão *versus* deformação para um náilon 66 a 23 °C mostrando o efeito da umidade relativa. (De *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*, usado com permissão.)

Tabela 6.7 Dados de propriedades mecânicas para alguns polímeros termoplásticos

Polímero	E^{a} [MPa (ksi)]	E_{flex}^{b} [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na fratura	Coeficiente de Poisson ν
Polímeros de uso geral					
Polietileno					
Alta densidade	830 (120)		28 (4,0)	15–100	
Baixa densidade	170 (25)		14 (2,0)	90–800	
Policloreto de vinila	2.800 (400)		41 (6,0)	2–30	
Polipropileno	1.400 (200)		34 (5,0)	10–700	
Poliestireno	3.100 (450)		48 (7,0)	1–2	
Poliésteres	—(—)	8.960 (1.230)	158 (22,9)	2,7	
Acrílico (Lucite)	2.900 (420)		55 (8,0)	5,0	
Poliamidas (náilon 66)	2.800 (410)	2.830 (410)	82,7 (12,0)	60	0,41
Celuloses	3.400–28.000 (500–4.000)		14–55 (2–8)	5–40	
Polímeros de engenharia					
Acrilonitrila-butadieno-estireno	2.100 (300)		28–48 (4–7)	20–80	
Policarbonatos	2.400 (350)		62 (9)	110	
Acetais	3.100 (450)	2.830 (410)	69 (10)	50	0,35
Politetrafluoretileno (Teflon)	410 (60)		17 (2,5)	100–350	
Elastômeros termoplásticos					
Tipo poliéster		585 (85)	46 (6,7)	400	

Fonte: Dados das coleções em R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2. ed., Massachusetts: Houghton Mifflin Company, 1981; M. F. Ashby e D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Nova york: Pergamon Press, Inc., 1980; e *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.

[a] Dados em baixa deformação (sob tração).

[b] Em cisalhamento.

Tabela 6.8 Dados de propriedades mecânicas para alguns polímeros termofixos

Polímero	E[a] [MPa (ksi)]	E_{Din}[b] [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na fratura
Termofixos				
Fenólicos (fenol-formaldeído)	6.900 (1.000)	—	52 (7,5)	0
Uretanos	—	—	34 (5)	—
Uréia-melamina	10.000 (1.500)	—	48 (7)	0
Poliésteres	6.900 (1.000)	—	28 (4)	0
Epóxis	6.900 (1.000)	—	69 (10)	0
Elastômeros				
Copolimero polibutadieno/ poliestireno				
Vulcanizado	1,6 (0,23)	0,8 (0,12)	1,4–3,0 (0,20–0,44)	440–600
Vulcanizado com 33% de negro de fumo	3–6 (0,4–0,9)	8,7 (1,3)	17–28 (2,5–4,1)	400–600
Poliisopreno				
Vulcanizado	1,3 (0,19)	0,4 (0,06)	17–25 (2,5–3,6)	750–850
Vulcanizado com 33% de negro de fumo	3,0–8,0 (0,44–1,2)	6,2 (0,90)	25–35 (3,6–5,1)	550–650
Policloropreno				
Vulcanizado	1,6 (0,23)	0,7 (0,10)	25–38 (3,6–5,5)	800–1.000
Vulcanizado com 33% de negro de fumo	3–5 (0,4–0,7)	2,8 (0,41)	21–30 (3,0–4,4)	500–600
Copolímero poliisobuteno/ poliisopreno				
Vulcanizado	1,0 (0,15)	0,4 (0,06)	18–21 (2,6–3,0)	750–950
Vulcanizado com 33% de negro de fumo	3–4 (0,4–0,6)	3,6 (0,52)	18–21 (2,6–3,0)	650–850
Silicones	—	—	7 (1)	4.000
Fluoreto de vinilideno/ hexafluoropropileno	—	—	12,4 (1,8)	—

Fonte: Dados das coleções em R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2. ed., Massachusetts: Houghton Mifflin Company, 1981; M. F. Ashby e D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Nova York: Pergamon Press, Inc., 1980; e J. Brandrup e E. H. Immergut, (eds.), *Polymers Handbook*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1975.

[a] Dados sob baixa deformação (em tração).

[b] Em cisalhamento.

A Figura 6.16 mostra curvas típicas de tensão *versus* deformação para um polímero de engenharia, o poliéster. Embora esses gráficos pareçam ser semelhantes a gráficos de tensão *versus* deformação para os metais, existe uma forte influência da temperatura. Apesar disso, esse comportamento mecânico é relativamente independente da umidade atmosférica. Polímeros de engenharia de poliéster e acetal possuem essa vantagem. No entanto, a umidade relativa é uma consideração de projeto para o uso de náilon, como mostra a Figura 6.17. Essa figura também demonstra a diferença no módulo elástico (inclinação dos gráficos perto da origem) para cargas de tração e compressão. (Lembre-se de que esse ponto foi levantado na introdução do módulo de flexão.) A Tabela 6.7 fornece propriedades mecânicas dos polímeros termoplásticos (aqueles que se tornam flexíveis e deformáveis sob aquecimento). A Tabela 6.8 fornece propriedades semelhantes para os polímeros termofixos (aqueles que se tornam duros e rígidos sob aquecimento). Observe que os valores de módulo dinâmico na Tabela 6.8, em geral, não são maiores que os valores do módulo de *tração*. A afirmação de que o módulo dinâmico de um elastômero geralmente é maior que o módulo estático é válida para determinado modo de aplicação da tensão. Os valores do módulo de *cisalhamento* dinâmico, em geral, são maiores que os valores do módulo de *cisalhamento* estático.

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.5

Os dados a seguir são coletados em um ensaio de flexão de um náilon a ser usado na fabricação de engrenagens leves:

Geometria do corpo-de-prova:
7 mm × 13 mm × 100 mm,
Distância entre suportes = L = 50 mm,
e Inclinação inicial da curva de carga-deflexão = 404×10^3 N/m.

Calcule o módulo de flexão para esse polímero de engenharia.

SOLUÇÃO

Referindo-se à Figura 6.14 e à Equação 6.12, descobrimos que

$$E_{\text{flex}} = \frac{L^3 m}{4bh^3}$$

$$= \frac{(50 \times 10^{-3}\ \text{m})^3 (404 \times 10^3\ \text{N/m})}{4(13 \times 10^{-3}\ \text{m})(7 \times 10^{-3}\ \text{m})^3}$$

$$= 2{,}83 \times 10^9\ \text{N/m}^2$$

$$= 2{,}830\ \text{MPa}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.6

Uma tensão uniaxial pequena de 1 MPa (145 psi) é aplicada a uma haste de polietileno de alta densidade.

(a) Qual é a deformação resultante?
(b) Repita para uma haste de isopreno vulcanizado.
(c) Repita para uma haste de aço 1040.

SOLUÇÃO

(a) Para esse nível de tensão moderada, podemos considerar um comportamento como o da lei de Hooke:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E}.$$

A Tabela 6.7 fornece E = 830 MPa. Assim,

$$\epsilon = \frac{1\ \text{MPa}}{830\ \text{MPa}} = 1{,}2 \times 10^{-3}.$$

(b) A Tabela 6.8 indica E = 1,3 MPa, ou

$$\epsilon = \frac{1\ \text{MPa}}{1{,}3\ \text{MPa}} = 0{,}77.$$

(c) A Tabela 6.2 indica $E = 200\ \text{GPa} = 2 \times 10^5\ \text{MPa}$, ou

$$\epsilon = \frac{1\ \text{MPa}}{2 \times 10^5\ \text{MPa}} = 5{,}0 \times 10^{-6}.$$

Nota: A grande diferença entre os módulos elásticos de polímeros e sólidos inorgânicos é usada com vantagem nos materiais compósitos (Capítulo 14).

PROBLEMA PRÁTICO 6.5

Os dados no Exemplo de Problema 6.5 permitem o cálculo do módulo de flexão. Para a configuração descrita, uma força aplicada de 680 N causa fratura da amostra de náilon. Calcule a resistência à flexão correspondente.

PROBLEMA PRÁTICO 6.6

No Exemplo de Problema 6.6, a deformação é calculada para vários materiais sob uma tensão de 1 MPa. Embora a deformação seja relativamente grande para os polímeros, existem alguns com altos módulos com resultados substancialmente mais baixos. Calcule a deformação em uma fibra de celulose com um módulo de elasticidade de 28.000 MPa (sob uma tensão não-axial de 1 MPa).

6.2 Deformação elástica

Antes de sairmos da discussão sobre o comportamento de tensão *versus* deformação para os materiais, é apropriado examinar os mecanismos em escala atômica envolvidos. A Figura 6.18 mostra que o mecanismo fundamental da deformação elástica é o estiramento das ligações atômicas. A deformação fracionária do material na região elástica inicial é pequena, de modo que, na escala atômica, estamos lidando apenas com a parte da curva de força *versus* separação atômica na vizinhança imediata da distância de separação em equilíbrio dos átomos (a_0 correspondente a $F = 0$). O gráfico aproximadamente linear de F *versus* a cruzando o eixo a implica que um comportamento elástico semelhante será observado em um ensaio de compressão, ou de pressão, além da tração. Essa semelhança ocorre com freqüência, especialmente para os metais.

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.7

Na ausência de tensão, a distância de separação atômica entre os centros de dois átomos de Fe é 0,2480 nm (ao longo de uma direção <111>). Sob uma tensão de tração de 1.000 MPa ao longo dessa direção, a distância de separação atômica aumenta para 0,2489 nm. Calcule o módulo da elasticidade ao longo das direções <111>.

SOLUÇÃO

Pela Lei de Hooke (Equação 6.3),

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon},$$

com

$$\epsilon = \frac{(0{,}2489 - 0{,}2480)\ \text{nm}}{0{,}2480\ \text{nm}} = 0{,}00363,$$

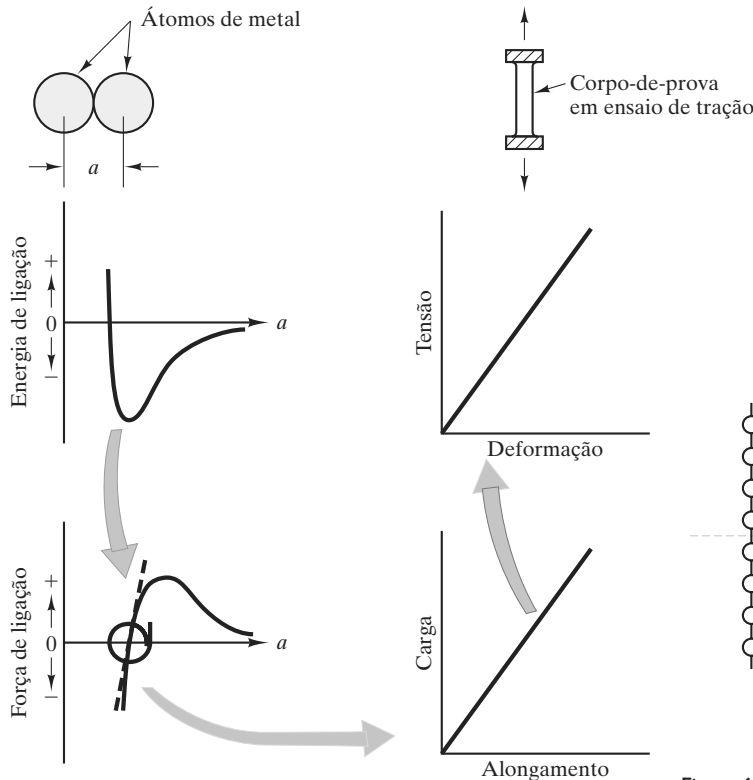



Figura 6.18 Relação entre a deformação elástica e o estiramento das ligações atômicas.

Figura 6.19 Deslizamento de um plano de átomos sobre outro adjacente. Esse processo de alta tensão é necessário para deformar plasticamente (de forma permanente) um cristal perfeito.

resultando em

$$E = \frac{1.000 \text{ MPa}}{0{,}00363} = 280 \text{ GPa}.$$

Nota: Esse módulo representa o valor máximo na estrutura cristalina do ferro. O valor mínimo de E é 125 GPa na direção <100>. No ferro policristalino com orientações de grão aleatórias, ocorre um módulo médio de 205 GPa, que é próximo do valor para a maioria dos aços (Tabela 6.2).

PROBLEMA PRÁTICO 6.7

(a) Calcule a distância de separação entre os centros de dois átomos de Fe ao longo da direção <100> no ferro α sem tensão.
(b) Calcule a distância de separação ao longo dessa direção sob uma tensão de tração de 1.000 MPa. (Veja o Exemplo de Problema 6.7.)

6.3 Deformação plástica

O mecanismo fundamental da deformação plástica é a distorção e a reformação das ligações atômicas. No Capítulo 5, vimos que a difusão atômica nos sólidos cristalinos é extremamente difícil sem a presença dos defeitos pontuais. De modo semelhante, a **deformação plástica** (permanente) dos sólidos cristalinos é difícil sem deslizamentos, os defeitos lineares apresentados na Seção 4.3. Frenkel calculou inicialmente a tensão mecânica necessária para deformar um cristal perfeito. Essa deformação ocorreria deslocando-se um plano de átomos sobre um plano adjacente, como mostra a Figura 6.19. A tensão de cisalhamento associada a essa ação de deslizamento pode ser calculada com o conhecimento das forças de ligação periódicas ao longo do plano de deslizamento. O resultado obtido por Frenkel foi que a **tensão de cisalhamento crítica** teórica é aproximadamente uma ordem de grandeza menor que o *módulo de cisalhamento* do cristal, G, para o material (veja a Equação 6.8). Para um metal típico, como o cobre, a tensão de cisalhamento crítica teórica representa um valor bem acima de 1.000 MPa. A tensão real necessária para deformar plasticamente um corpo-de-prova de cobre puro (ou seja, deslocar planos atômicos uns sobre os outros) é de, pelo menos, uma ordem de grandeza menor que esse valor. Nossa experiência cotidiana com ligas metálicas (abrindo latas de alumínio, por exemplo) representa deformações que geralmente exigem níveis de tensão de apenas algumas centenas de MPa. Qual é, então, a base da deformação mecânica dos metais que exige apenas uma fração da resistência teórica? A resposta, à qual já aludimos, é o deslizamento.

A Figura 6.20 ilustra o papel que um deslizamento pode desempenhar no cisalhamento de um cristal ao longo de um plano de escorregamento. O ponto-chave a observar é que somente uma força de cisalhamento relativamente pequena precisa operar nas vizinhanças imediatas do deslizamento, a fim de produzir um cisalhamento gradativo que, por fim, resulta na mesma deformação geral que o mecanismo de alta tensão da Figura 6.19. Uma visão em perspectiva de um mecanismo de cisalhamento envolvendo um deslizamento misto mais geral (veja a Figura 4.13) pode ser visto na Figura 6.21.

Podemos avaliar esse mecanismo de defeito de deslizamento considerando uma analogia simples. A Figura 6.22 apresenta Goldie, a lagarta. Não é prático forçar Goldie a deslizar ao longo do solo em uma linha reta perfeita (Figura 6.22a). No entanto, ela 'escorrega' muito bem passando uma 'discordância' pela extensão de seu corpo (Figura 6.22b).

Refletindo sobre a Figura 6.20, podemos estimar que o mecanismo de deslizamento gradativo tenderia a se tornar difícil quando as distâncias dos incrementos atômicos individuais fossem aumentadas. Como resultado, o escorregamento é mais difícil em um plano de densidade atômica baixa do que em um plano com densidade atômica alta. A Figura 6.23 mostra essa diferença esquematicamente. Em geral, o mecanismo micromecânico de deslizamento — movimento de discordância — ocorre em planos com densidade atômica alta e em direções de densidade atômica alta. Uma combinação de famílias de planos e direções cristalográficas correspondentes ao movimento da discordância é conhecida como **sistema de escorregamento**. A Figura 6.24 é semelhante à Figura 1.18, sendo que a diferença é que agora podemos rotular os sistemas de escorregamento no (a) alumínio cfc e (b) magnésio hc. Conforme indicamos no Capítulo 1, o alumínio e suas ligas são tipicamente dúcteis (deformáveis) devido ao grande número (12) de combinações de direções — planos de alta densidade. O magnésio e suas ligas normalmente são frágeis (fraturando com pouca deformação) devido ao menor número (3) dessas combinações. A Tabela 6.9 resume os principais sistemas de escorregamento nas estruturas metálicas típicas.

Figura 6.20 Uma alternativa de baixa tensão para deformar plasticamente um cristal envolve o movimento de uma discordância ao longo de um plano de deslizamento.

Figura 6.21 Esquema do movimento de uma discordância sob a influência de uma tensão de cisalhamento. O efeito final é um incremento da deformação plástica (permanente). (Compare a Figura 6.21a com a Figura 4.13.)

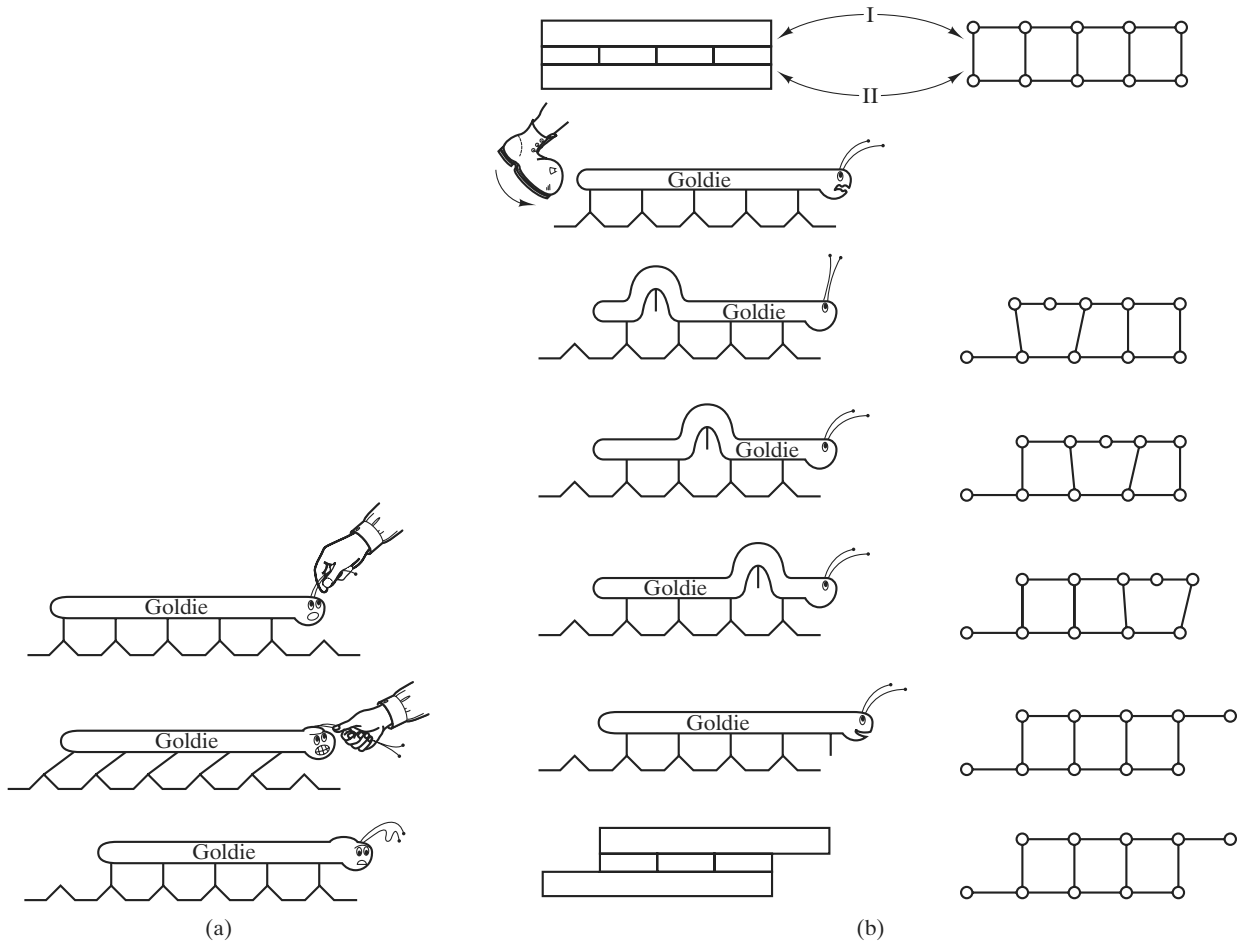



Figura 6.22 Goldie, a lagarta, ilustra (a) como é difícil se movimentar pelo chão sem (b) um mecanismo de 'discordância'. (De W. C. Moss, tese de Ph.D., Califórnia: Universidade da Califórnia, 1979.)

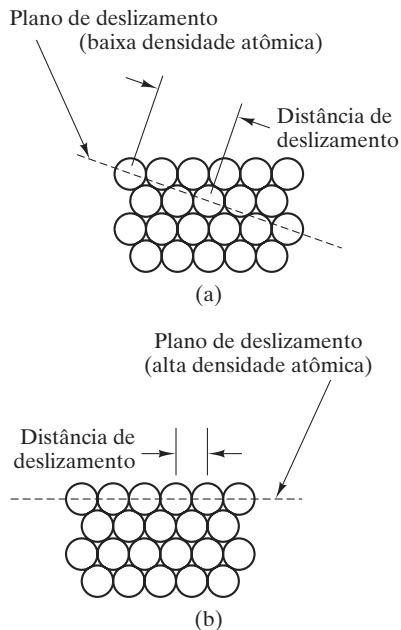



Figura 6.23 O deslizamento de discordâncias é mais difícil ao longo de (a) um plano com baixa densidade atômica do que ao longo de (b) um plano com alta densidade atômica.

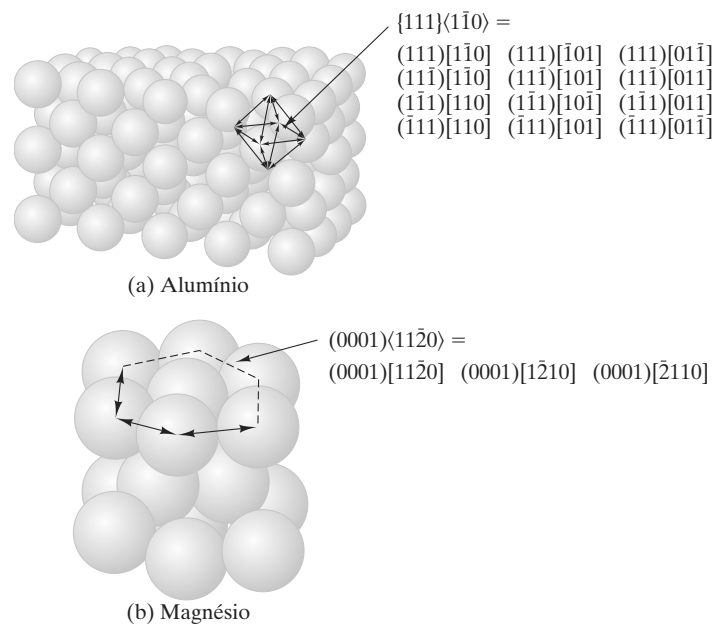
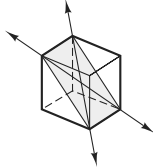
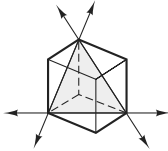
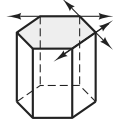



Figura 6.24 Sistemas de escorregamento para (a) alumínio cfc e (b) magnésio hc. (Compare com a Figura 1.18.)

Tabela 6.9 Principais sistemas de escorregamento nas estruturas de metais comuns.

Estrutura cristalina	Plano de deslizamento	Direção de deslizamento	Número de sistemas de escorregamento	Geometria da célula unitária	Exemplos
ccc	{110}	$\langle\bar{1}11\rangle$	$6 \times 2 = 12$		Fe α, Mo,W
cfc	{111}	$\langle1\bar{1}0\rangle$	$4 \times 3 = 12$		Al, Cu, Fe γ, Ni
hc	(0001)	$\langle11\bar{2}0\rangle$	$1 \times 3 = 3$		Cd, Mg, Ti α, Zn

Diversos conceitos básicos do comportamento mecânico dos materiais cristalinos se relacionam diretamente com modelos simples de movimento de discordâncias. O *trabalho a frio* dos metais envolve a deformação deliberada do metal em temperaturas relativamente baixas (veja a Seção 6.1 e o Capítulo 10). Embora forme um produto mais forte, uma característica importante do trabalho a frio é que o metal se torna mais difícil de deformar quando a extensão da deformação aumenta. O motivo micromecânico básico para isso é que uma discordância atrapalha o movimento de outra discordância. O mecanismo de escorregamento da Figura 6.20 prossegue mais tranqüilamente quando o plano de deslizamento está livre de obstruções. O trabalho a frio gera discordâncias que funcionam como obstáculos. Na verdade, o trabalho a frio gera tantas discordâncias que a configuração é conhecida como uma 'floresta de discordâncias' (Figura 4.29b). Átomos estranhos também podem servir como obstáculos para o movimento de discordâncias. A Figura 6.25 ilustra essa base micromecânica do **endurecimento por solução sólida** das ligas (ou seja, restringir a deformação plástica formando soluções sólidas). O endurecimento, ou aumento da resistência, ocorre porque a região elástica é estendida, produzindo um limite de escoamento maior. Esses conceitos serão discutidos com detalhes na Seção 6.4. Os obstáculos ao movimento de discordâncias endurecem os metais, mas temperaturas altas podem ajudar a contornar esses obstáculos e, com isso, amolecer os metais. Um exemplo desse conceito é o processo de *recozimento*, um tratamento térmico para alívio de tensão, que será descrito no Capítulo 10. O mecanismo micromecânico aqui é bem simples. Em temperaturas suficientemente altas, a difusão atômica é grande o bastante para permitir que grãos de cristal altamente tencionados, produzidos pelo trabalho a frio, sejam reestruturados em estruturas cristalinas quase perfeitas. A densidade de discordâncias é bastante reduzida com o aumento de temperatura, permitindo que o mecanismo de deformação relativamente simples da Figura 6.20 ocorra livre da floresta de discordâncias. Nesse ponto, vemos uma mistura importante dos conceitos da difusão no estado sólido (do Capítulo 5) e da deformação mecânica. Haverá muitos outros exemplos em outros capítulos. Em cada caso, uma regra prática e útil se aplicará: a temperatura em que a mobilidade atômica é suficiente para afetar as propriedades mecânicas é de aproximadamente um terço até a metade do ponto de fusão absoluto, T_m.

Outro conceito básico do comportamento mecânico é que as estruturas metálicas mais complexas correspondem a materiais relativamente frágeis. Exemplos comuns são compostos intermetálicos (por exemplo, Ag_3Al) e cerâmicas (por exemplo, Al_2O_3). Vetores de Burgers relativamente grandes, combinados com a dificuldade na criação de planos de deslizamento sem obstáculos, criam uma oportunidade limitada para o movimento de discordâncias. A formação de *intermetálicos frágeis* é uma preocupação comum nos projetos de alta temperatura envolvendo interfaces entre metais diferentes. As cerâmicas, como vimos na Seção 6.1, são materiais caracteristicamente frágeis. Um exame da Figura 4.14 confirma a declaração sobre vetores de Burgers grandes. Uma consideração adicional, além da fragilidade das cerâmicas, é que muitos sistemas de

escorregamento não são possíveis, devido ao estado carregado dos íons. O deslizamento de íons com cargas semelhantes próximos um do outro pode resultar em altas forças coulombianas repulsivas. Como conseqüência, até mesmo compostos cerâmicos com estruturas cristalinas relativamente simples exibem mobilidade de discordâncias significativa somente em uma temperatura relativamente alta.

Fechamos esta seção com um cálculo macroscópico da tensão de deformação para um material cristalino com relação ao mecanismo microscópico de um sistema de escorregamento. A Figura 6.26 define

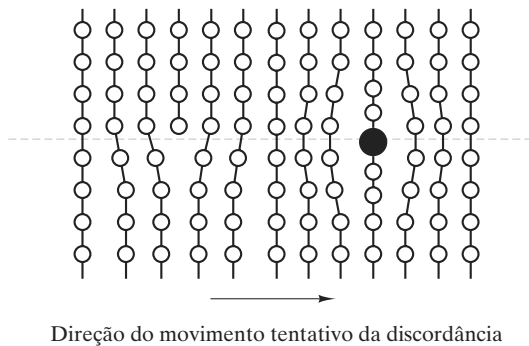



Figura 6.25 Como um átomo de impureza gera um campo de tensão em uma rede cristalina, causando, assim, um obstáculo ao movimento de discordâncias.

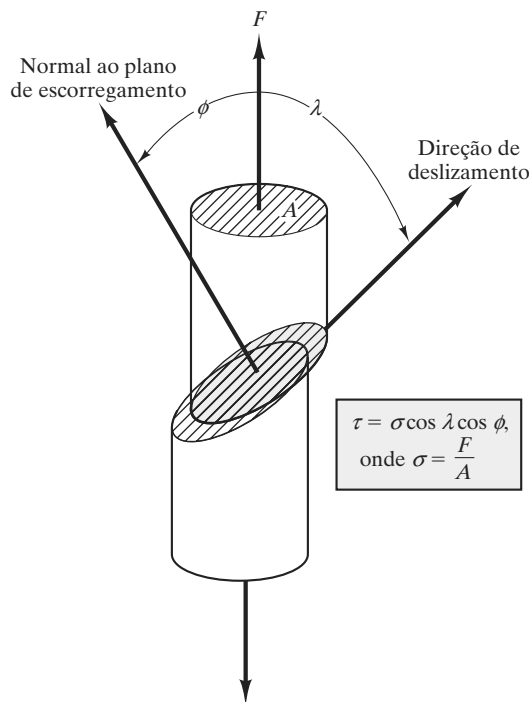



Figura 6.26 Definição da tensão de cisalhamento resolvida, τ, que produz diretamente a deformação plástica (por uma ação de cisalhamento) como resultado da aplicação externa de uma tensão de tração simples, σ.

a **tensão de cisalhamento resolvida**, τ, que é a tensão real operando no sistema de escorregamento (no plano de escorregamento e na direção de escorregamento), resultante da aplicação de uma tensão de tração simples, $\sigma(= F/A)$, onde F é a força aplicada externamente perpendicular à área de seção reta (A) da amostra monocristalina. O conceito importante aqui é o de que o mecanismo de deformação fundamental é uma ação de cisalhamento baseada na projeção da força aplicada no sistema de escorregamento. O componente da força aplicada (F) que opera na direção de escorregamento é ($F \cos \lambda$). A projeção da área da seção reta da amostra (A) no plano de escorregamento fornece uma área de ($A/\cos \varphi$). Como resultado, a tensão de cisalhamento resolvida, τ, é

$$\tau = \frac{F \cos \lambda}{A / \cos \varphi} = \frac{F}{A} \cos \lambda \cos \varphi = \sigma \cos \lambda \cos \varphi, \quad (6.14)$$

onde σ é a tensão de tração aplicada (= F/A) e λ e φ são definidos na Figura 6.26. A Equação 6.14 identifica a tensão de cisalhamento resolvida, τ, resultante de determinada tensão aplicada. Um valor de τ grande o suficiente para produzir escorregamento pelo movimento de discordâncias é chamado de **tensão de cisalhamento resolvida crítica**, e é dada por

$$\tau_c = \sigma_c \cos \lambda \cos \varphi, \quad (6.15)$$

onde σ_c, naturalmente, é a tensão aplicada necessária para produzir essa deformação. Considerando a deformação plástica, sempre devemos ter em mente essa conexão entre valores de tensão macroscópicos e o mecanismo micromecânico de escorregamento por discordâncias.

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.8

Um monocristal de zinco está sendo tracionado, com a normal ao seu plano basal (0001) formando 60° com o eixo da tração e com a direção de escorregamento $[11\bar{2}0]$ formando 40° com o eixo da tração.

(a) Qual é a tensão de cisalhamento resolvida, τ, atuando na direção de deslizamento quando uma tensão de tração de 0,690 MPa (100 psi) é aplicada?

(b) Que tensão de tração é necessária para alcançar a tensão de cisalhamento resolvida crítica, τ_c, de 0,94 MPa (136 psi)?

SOLUÇÃO

(a) Pela Equação 6.14,

$$\begin{aligned}\tau &= \sigma \cos \lambda \cos \varphi \\ &= (0{,}690 \text{ MPa}) \cos 40° \cos 60° \\ &= 0{,}264 \text{ MPa } (38{,}3 \text{ psi}).\end{aligned}$$

(b) Pela Equação 6.15,

$$\tau_c = \sigma_c \cos \lambda \cos \varphi,$$

ou

$$\sigma_c = \frac{\tau_c}{\cos\lambda\cos\varphi}$$
$$= \frac{0,94 \text{ MPa}}{\cos 40^\circ \cos 60^\circ}$$
$$= 2,45 \text{ MPa (356 psi)}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 6.8

Repita o Exemplo de Problema 6.8, considerando que as duas direções formam 45° em vez de 60° e 40°.

6.4 Dureza

O *ensaio de dureza* (Figura 6.27) está disponível como uma alternativa relativamente simples para o ensaio de tração da Figura 6.1. A resistência do material à penetração (indentação) é uma indicação qualitativa de sua resistência. O penetrador (ou indentador) pode ser arredondado ou pontiagudo e é feito de um material muito mais duro que o corpo-de-prova, por exemplo, aço endurecido, carbeto de tungstênio ou diamante. A Tabela 6.10 resume os tipos comuns de ensaios de dureza com suas geometrias de penetrador características. *Números* empíricos *de dureza* são calculados a partir de fórmulas apropriadas usando medidas da geometria da indentação. Medidas de microdureza são feitas usando um microscópio de alta potência. A **dureza Rockwell*** é bastante usada com muitas escalas (por exemplo, Rockwell A e Rockwell B) disponíveis para diferentes intervalos de dureza. A correlação da dureza com profundidade de penetração permite que o número de dureza seja convenientemente apresentado em um mostrador ou visor digital. Neste capítulo, normalmente citaremos **números de dureza Brinell**** (BHN) porque uma única escala abrange uma grande faixa de durezas de

Figura 6.27 Ensaio de dureza. A análise da geometria da indentação é resumida na Tabela 6.10.

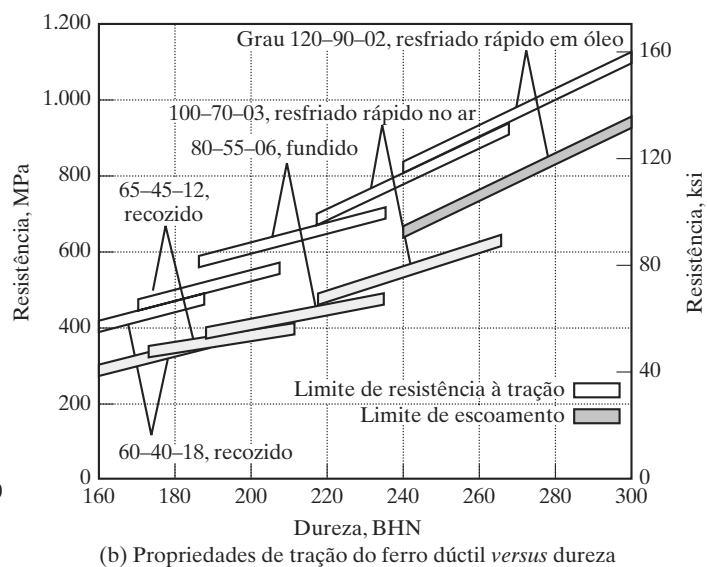
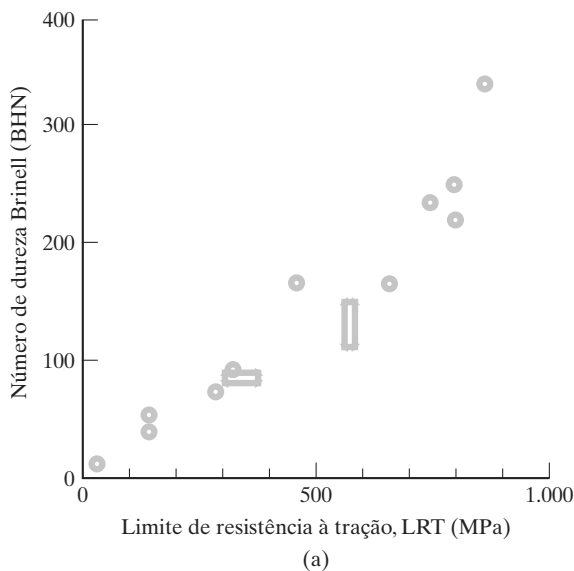



Figura 6.28 (a) Gráfico dos dados da Tabela 6.11. Uma tendência geral do BHN com LRT pode ser vista. (b) Uma correlação mais precisa do BHN com LRT (ou LE) é obtida para determinadas famílias de ligas. [Parte (b) do *Metals Handbook*, 9. ed. Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1978.]

* O medidor de dureza Rockwell foi inventado em 1919 por Stanley P. Rockwell, um metalurgista norte-americano. A palavra Rockwell, aplicada ao medidor e padrões de referência, é uma marca registrada em vários países, incluindo os Estados Unidos.

** Johan August Brinell (1849–1925), metalurgista sueco, foi um colaborador importante para a metalurgia dos aços. Seu aparelho para ensaio de dureza foi exibido inicialmente em 1900, na Exposição de Paris. Os 'medidores Brinell' atuais apresentam basicamente o mesmo projeto.

materiais e porque se pode encontrar uma correlação aproximadamente linear com a resistência. A Tabela 6.11 fornece os valores de BHN para as ligas da Tabela 6.1. A Figura 6.28a mostra uma tendência clara do BHN com o limite de resistência à tração para essas ligas. A Figura 6.28b mostra que a correlação é mais precisa para determinadas famílias de ligas. O limite de resistência à tração geralmente é usado para essa correlação, em vez do limite de escoamento, pois o ensaio de dureza inclui um componente substancial da deformação plástica. Haverá outras discussões sobre dureza com relação aos tratamentos térmicos no Capítulo 10. Os valores de dureza típicos para diversos polímeros são dados na Tabela 6.12.

No site de apoio do livro você encontrará o artigo 'Macroindentation Hardness Testing', em inglês, do ASM Handbook, vol. 8.

Tabela 6.11 Comparação dos números de dureza Brinell (BHN) com o limite de resistência à tração (LRT) para as ligas da Tabela 6.1

Liga	BHN	LRT (MPa)
1. Aço carbono 1040	235	750
2. Aço de baixa liga 8630	220	800
3. c. Aço inoxidável 410	250	800
5. Superliga ferrosa (410)	250	800
6. b. Ferro dúctil, 60–40–18	167	461
7. a. Alumínio 3003-H14	40	150
8. a. Magnésio AZ31B	73	290
b. Magnésio fundido AM100A	53	150
9. a. Ti–5Al–2,5Sn	335	862
10. Bronze com alumínio, 9% (liga de cobre)	165	652
11. Monel 400 (liga de níquel)	110–150	579
12. Zinco AC41A	91	328
13. Solda 50:50 (liga de chumbo)	14,5	42
15. Liga de ouro dentária (metal precioso)	80–90	310–380

Tabela 6.10 Tipos comuns de geometrias de ensaios de dureza

Ensaio	Indentador	Forma da indentação: Vista lateral	Forma da indentação: Vista superior	Carga	Fórmula para o número de dureza
Brinell	Esfera de aço de 10 mm ou carbeto de tungstênio	D; d	d	P	$BHN = \dfrac{2P}{\pi D\left[D-\sqrt{D^2-d^2}\right]}$
Vickers	Pirâmide de diamante	136	d_1; d_1	P	$VHN = 1{,}72P/d_1^2$
Microdureza Knoop	Pirâmide de diamante	t; $l/b = 7{,}11$; $b/t = 4{,}00$	b; l	P	$KHN = 14{,}2P/l^2$
Rockwell					
A, C, D	Cone de diamante	120; t		60 kg; 150 kg; 100 kg	$R_A =$, $R_C =$, $R_D =$ $100 - 500t$
B, F, G	Esfera de aço com $\frac{1}{16}$ pol. de diâmetro	t		100 kg; 60 kg; 150 kg	$R_B =$, $R_F =$, $R_G =$ $130 - 500t$
E, H	Esfera de aço com $\frac{1}{8}$ pol. de diâmetro			100 kg; 60 kg	$R_E =$, $R_H =$ $130 - 500t$

Fonte: H.W. Hayden, W. G. Moffatt e J.Wulff, "The Structure and Properties of Materials", vol. 3, in *Mechanical Behavior*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1965.

Tabela 6.12 Dados de dureza para vários polímeros

Polímero	Escala R[a] da dureza de Rockwell
Polímeros termoplásticos	
Polímeros de uso geral	
Polietileno	
Alta intensidade	40
Baixa densidade	10
Policloreto de vinila	110
Polipropileno	90
Poliestireno	75
Poliésteres	120
Acrílicos (Lucite)	130
Poliamidas (náilon 66)	121
Celuloses	50 a 115
Polímeros de engenharia	
ABS	95
Policarbonatos	118
Acetais	120
Politetrafluoretileno (Teflon)	70
Polímeros termofixos	
Fenólicos (fenol-formaldeído)	125
Uréia-melamina	115
Poliésteres	100
Epóxis	90

Fonte: Das coletas de dados em R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2. ed., Massachusetts: Houghton Mifflin Company, 1981; M. F. Ashby e D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Nova York: Pergamon Press, Inc., 1980; e *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.

[a]Para materiais relativamente moles: raio do indentador $\frac{1}{2}$ pol. e carga de 60 kg.

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.9

(a) Um ensaio de dureza Brinell é feito em um ferro dúctil (100–70–03, resfriado rapidamente no ar) usando uma esfera de 10 mm de diâmetro de carbeto de tungstênio. Uma carga de 3.000 kg produz uma impressão com diâmetro de 3,91 mm na superfície do ferro. Calcule o BHN dessa liga. (As unidades corretas para a equação de Brinell da Tabela 6.10 são quilogramas para carga e milímetros para diâmetros.)

(b) Use a Figura 6.28b para prever o limite de resistência à tração desse ferro dúctil.

SOLUÇÃO

(a) Pela Tabela 6.10,

$$\text{BHN} = \frac{2P}{\pi D\left(D-\sqrt{D^2-d^2}\right)}$$

$$= \frac{2(3.000)}{\pi(10)\left(10-\sqrt{10^2-3{,}91^2}\right)}$$

$$= 240.$$

(b) Pela Figura 6.28b,

$$(\text{LRT})_{\text{BHN}=240} = 800 \text{ MPa}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 6.9

Suponha que um ferro dúctil (100–70–03, resfriado rapidamente no ar) tenha um limite de resistência à tração de 700 MPa. Que diâmetro de impressão você esperaria que a carga de 3.000 kg produzisse com a esfera de 10 mm de diâmetro? (Veja o Exemplo de Problema 6.9.)

6.5 Fluência e relaxamento de tensão

O ensaio de ruptura por tração isoladamente não pode prever o comportamento de um material estrutural usado em temperaturas elevadas. A deformação induzida em uma barra de metal típica, carregada abaixo de seu limite de escoamento em temperatura ambiente, pode ser calculada pela lei de Hooke (Equação 6.3). Essa deformação geralmente não muda com o tempo sob uma carga fixa (Figura 6.29). Repetir essa experiência em uma temperatura 'alta' (T maior que um terço até a metade do ponto de fusão em uma escala de temperatura absoluta) produz resultados muito diferentes. A Figura 6.30 mostra uma configuração típica de teste e a Figura 6.31 mostra uma **curva de fluência** típica, onde a deformação, ϵ, aumenta gradualmente com o tempo após a carga elástica inicial. A **fluência** pode ser definida como a deformação plástica (permanente) que ocorre em alta temperatura sob carga constante e por um longo período de tempo.

Após a deformação elástica inicial em $t \approx 0$, a Figura 6.31 mostra três estágios de deformação por fluência. O *estágio primário* é caracterizado por uma taxa de deformação decrescente (inclinação de ϵ contra curva t). O aumento relativamente rápido no tamanho induzido durante esse período de tempo inicial é o resultado direto dos mecanismos de deformação avançados. Um exemplo comum para ligas de metal é a **subida de discordâncias**, conforme ilustrada na Figura 6.32. Como discutimos na Seção 6.3, essa deformação avançada vem da mobilidade ativada termica-

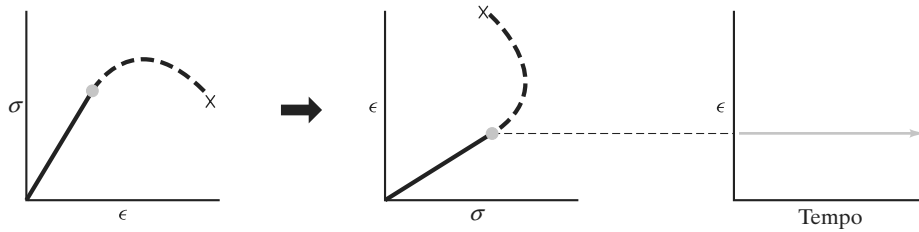



Figura 6.29 A deformação elástica induzida em uma liga em temperatura ambiente é independente do tempo.

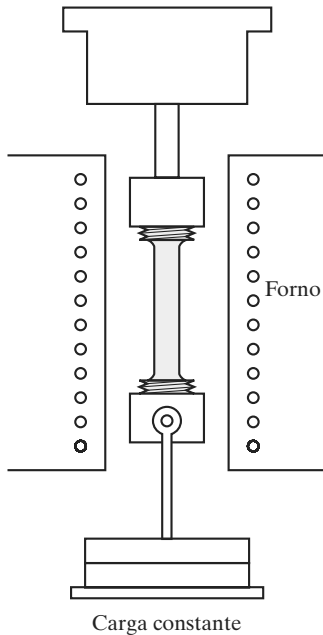



Figura 6.30 Teste de fluência típico.

Figura 6.31 Curva de fluência. Ao contrário da Figura 6.29, a deformação plástica ocorre ao longo do tempo para um material tensionado em altas temperaturas (acima de cerca de metade do ponto de fusão absoluto).

mente dos átomos, dando às discordâncias planos de escorregamento adicionais por onde elas se movem. O *estágio secundário* da deformação por fluência é caracterizado por uma região linear com taxa de deformação constante (Figura 6.31). Nessa região, a maior facilidade de deslizamento devido à mobilidade em alta temperatura é equilibrada pela resistência crescente ao deslizamento devido ao acúmulo de discordâncias e outras barreiras microestruturais. No *estágio terciário* final, a taxa de deformação aumenta devido a um aumento na tensão verdadeira. Esse aumento resulta da redução da área da seção reta, devido à formação do pescoço ou de trincas internas. Em alguns casos, a fratura ocorre no estágio secundário, eliminando, assim, esse estágio final.

A Figura 6.33 mostra como a curva de fluência característica varia com as mudanças na tensão aplicada ou na temperatura ambiente. A natureza termicamente ativada da fluência torna esse processo outro exemplo do comportamento de Arrhenius, conforme discutimos na Seção 5.1. Uma demonstração dessa idéia é um gráfico de Arrhenius do logaritmo da taxa de fluência em estado estacionário ($\dot{\epsilon}$) do estágio secundário em função do inverso da temperatura absoluta (Figura 6.34). Assim como outros processos termicamente ativados, a inclinação do gráfico de Arrhenius é importante porque fornece uma energia de ativação, Q, para o mecanismo de fluência a partir da expressão de Arrhenius

$$\dot{\epsilon} = Ce^{-Q/RT}, \tag{6.16}$$

onde C é a constante pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Outro aspecto poderoso do comportamento de Arrhenius é sua capacidade de previsão. A linha tracejada na Figura 6.34 mostra como os dados de taxa de deformação em alta temperatura, que podem ser colhidos em experimentos rápidos de laboratório, podem ser extrapolados para prever o comportamento de fluência em longo prazo nas temperaturas de serviço mais baixas. Essa extrapolação será válida enquanto o mesmo mecanismo de fluência operar por toda a faixa de temperatura. Muitos gráficos semi-empíricos elaborados foram desenvolvidos com base nesse princípio para guiar engenheiros de projeto na seleção de material.

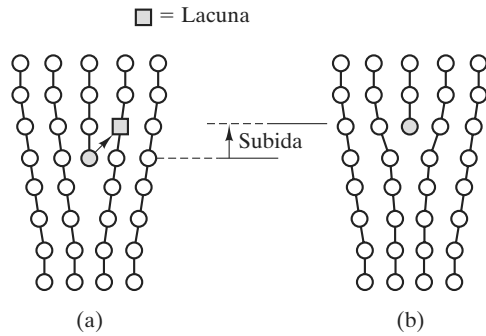



Figura 6.32 Mecanismo de subida de discordâncias. Obviamente, muitos movimentos de átomo adjacentes são necessários para produzir a subida de uma linha de discordâncias inteira.

Uma caracterização abreviada do comportamento de fluência é dada pela taxa de deformação no estágio secundário (ϵ) e pelo tempo para ruptura por fluência (t), como mostra a Figura 6.35. Os gráficos desses parâmetros, com a tensão aplicada (σ) e a temperatura (T), fornecem outro conjunto de dados convenientes para os engenheiros de projeto responsáveis por selecionar materiais para serviços em alta temperatura (por exemplo, a Figura 6.36).

A fluência é provavelmente mais importante nas cerâmicas do que nos metais, pois suas aplicações em alta temperatura são muito freqüentes. O papel dos mecanismos de difusão na fluência das cerâmicas é mais complexo que no caso dos metais porque a difusão, em geral, é mais complexa nas primeiras. O requisito de neutralidade de carga e diferentes difusividades para cátions e ânions contribuem para essa complexidade. Como resultado, os contornos de grão constantemente desempenham um papel dominante na fluência das cerâmicas. O deslizamento de grãos adjacentes ao longo desses contornos sustenta o rearranjo microestrutural durante a deformação por fluência. Em algumas cerâmicas refratárias relativamente impuras, uma camada substancial de fase vítrea pode estar presente nos contornos de grão. Nesse caso, a fluência pode novamente ocorrer pelo mecanismo de deslizamento de contorno de grão para a deformação viscosa da fase vítrea. Esse mecanismo de deslizamento 'fácil' geralmente é indesejável, devido ao enfraquecimento resultante em altas temperaturas. Na verdade, o termo *fluência* não é aplicado aos próprios corpos vítreos. O assunto de deformação viscosa dos vidros é discutido separadamente na Seção 6.6.

Os dados de taxa de fluência para algumas cerâmicas comuns em uma temperatura fixa são fornecidos na Tabela 6.13. Um gráfico de Arrhenius dos dados da taxa de fluência em diversas temperaturas (carga fixa) é mostrado na Figura 6.37.

Para metais e cerâmicas, descobrimos que a deformação por fluência é um fenômeno importante

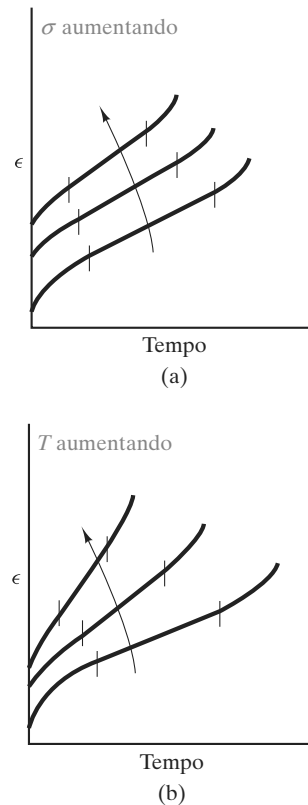



Figura 6.33 Variação da curva de fluência com (a) tensão ou (b) temperatura. Observe como a taxa de fluência em estado estacionário (ϵ) no estágio secundário sobe bruscamente com a temperatura (veja também a Figura 6.34).

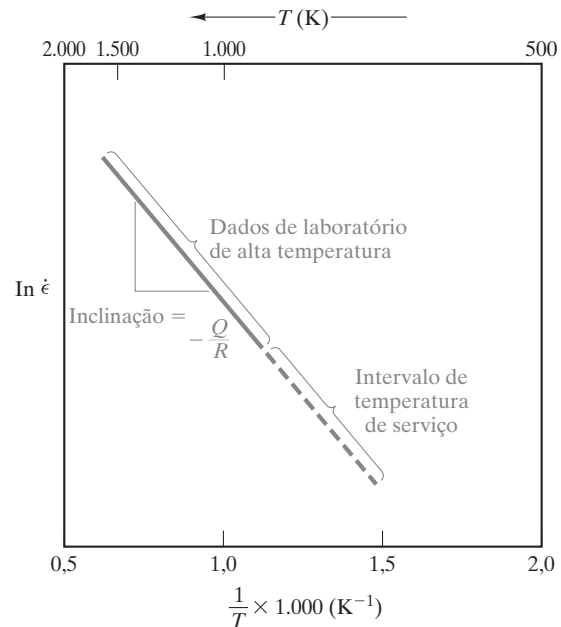



Figura 6.34 Gráfico de Arrhenius de ln ϵ *versus* $1/T$, onde ϵ é a taxa de fluência no estágio secundário e T é a temperatura absoluta. A inclinação fornece a energia de ativação para o mecanismo de fluência. A extensão dos dados de alta temperatura no curto prazo permite a previsão do comportamento de fluência no longo prazo em temperaturas de serviço mais baixas.

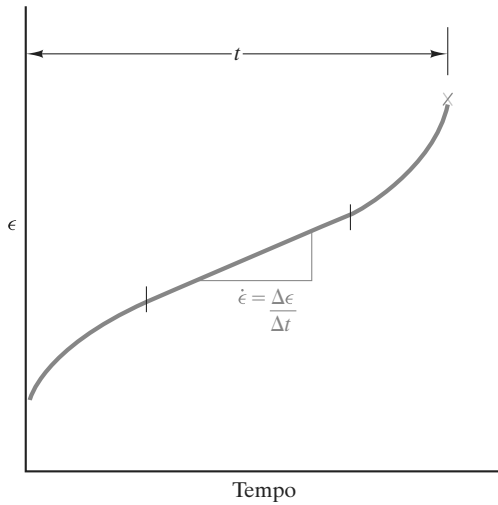



Figura 6.35 A caracterização simples do comportamento de fluência é obtida pela taxa de tensão no estágio secundário ($\dot{\epsilon}$) e pelo tempo para a ruptura por fluência (t).

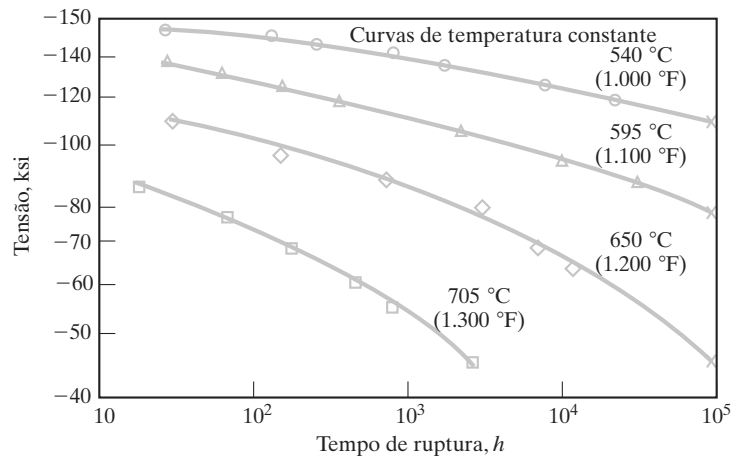



Figura 6.36 Dados da ruptura por fluência para a superliga Inconel 718 à base de níquel. (De *Metals Handbook*, 9. ed., vol. 3, Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1980.)

Tabela 6.13 Dados da taxa de fluência para diversas cerâmicas policristalinas

Material	$\dot{\epsilon}$ a 1.300 °C, 1.800 psi (12,4 MPa) [mm/(mm · h) × 10^6]
Al_2O_3	1,3
BeO	300,0
MgO (fundido por suspensão)	330,0
MgO (prensado hidrostaticamente)	33,0
$MgAl_2O_4$ (2–5 μm)	263,0
$MgAl_2O_4$ (1–3 mm)	1,0
ThO_2	1.000,0
ZrO_2 (estabilizado)	30,0

Fonte: W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.

em altas temperaturas (maiores que metade do ponto de fusão absoluto). A fluência é um fator de projeto significativo para polímeros, com seus pontos de fusão relativamente baixos. A Figura 6.38 mostra os dados de fluência para o náilon 66 em temperatura e carga moderadas. Um fenômeno relacionado, chamado **relaxamento de tensão**, também é uma consideração de projeto importante para os polímeros. Um exemplo familiar é a tira de elástico comum sob tensão por um longo período de tempo, que não retorna a seu tamanho original após a remoção da tensão.

A deformação por fluência envolve o aumento da deformação com o tempo para materiais sob tensões constantes. Por outro lado, o relaxamento de tensão envolve a diminuição de tensão com o tempo para polímeros sob deformações constantes. O mecanismo de relaxamento de tensão é o fluxo viscoso (ou seja, moléculas gradualmente deslizando umas sobre as outras por um período de tempo estendido). O fluxo viscoso converte parte da deformação elástica fixa em deformação plástica não-recuperável. O relaxamento de tensão é caracterizado por um **tempo de relaxamento**, τ, definido como o tempo necessário para a tensão (σ) cair para 0,37 (= $1/e$) do valor da tensão inicial (σ_0). O declínio exponencial da tensão com o tempo (t) é dado por

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}. \qquad (6.17)$$

Em geral, o relaxamento de tensão é um fenômeno de Arrhenius, assim como o foi a fluência para os metais e as cerâmicas. A forma da equação de Arrhenius para o relaxamento de tensão é

$$\frac{1}{\tau} = Ce^{-Q/RT}, \qquad (6.18)$$

onde C é uma constante pré-exponencial, Q é a energia de ativação (por mol) para o fluxo viscoso, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.10

Em uma experiência laboratorial de fluência a 1.000 °C, uma taxa de fluência em estado estacionário de 5×10^{-1}% por hora é obtida em uma liga metálica. O mecanismo de fluência para essa liga é conhecido como a subida de discordâncias com uma energia de ativação de 200 kJ/mol. Preveja a taxa de fluência a uma temperatura de serviço de 600 °C. (Suponha que a experiência de laboratório duplique a tensão de serviço.)

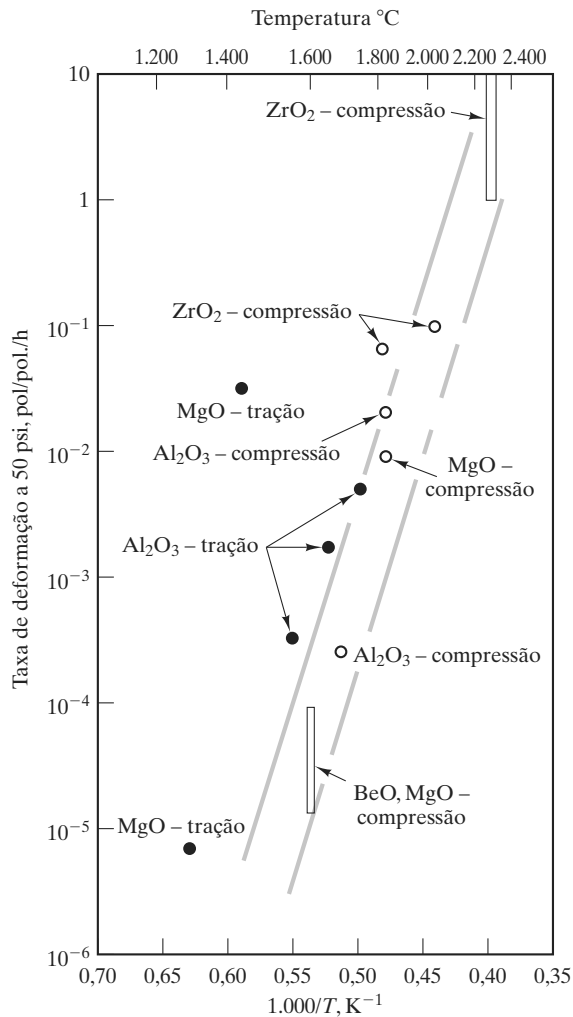



Figura 6.37 Gráfico de Arrhenius dos dados da taxa de fluência para diversos óxidos policristalinos sob uma tensão aplicada de 50 psi (345×10^3 Pa). Observe que a escala do recíproco da temperatura está invertida (ou seja, a temperatura aumenta para a direita). (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

SOLUÇÃO

Usando a experiência de laboratório para determinar a constante pré-exponencial na Equação 6.16, obtemos

$$C = \epsilon e^{+Q/RT}$$

$$= (5 \times 10^{-1}\ \%\ \text{por hora})e^{+(2 \times 10^5\ \text{J/mol})/[8{,}314\ \text{J(mol·K)}](1.273\text{K})}$$

$$= 80{,}5 \times 10^6\ \%\ \text{por hora.}$$

Aplicando essa quantidade à temperatura de serviço, temos

$$\epsilon = (80{,}5 \times 10^6\ \%\ \text{por hora})e^{-(2 \times 10^5)/(8{,}314)(873)}$$

$$= 8{,}68 \times 10^{-5}\ \%\ \text{por hora.}$$

Nota: Consideramos que o mecanismo de fluência permanece inalterado entre 1.000 e 600 °C.

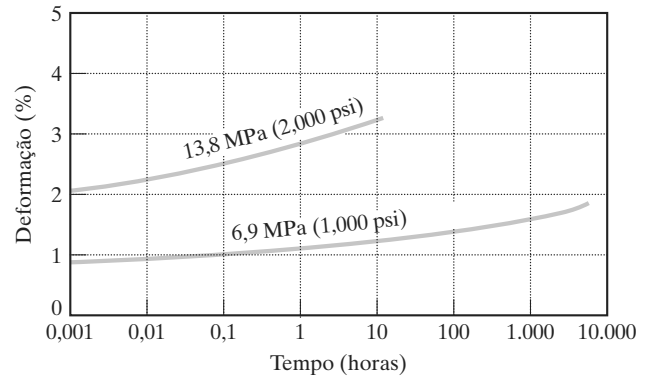



Figura 6.38 Dados de fluência para um náilon 66 a 60 °C e 50% de umidade relativa. (De *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*, usado com permissão.)

P EXEMPLO DE PROBLEMA 6.11

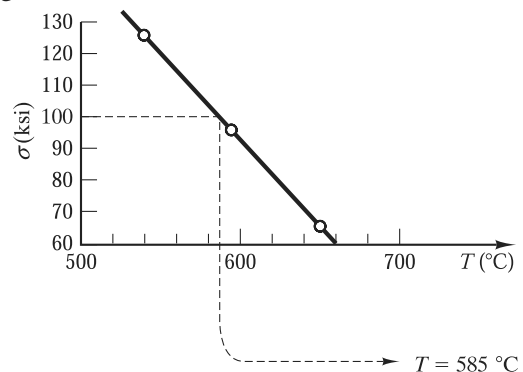
Começando neste ponto e continuando pelo restante do livro, os problemas que tratam de materiais no processo de projeto de engenharia serão identificados com um ícone de projeto, P.

No projeto de um vaso de pressão para a indústria petroquímica, um engenheiro precisa estimar a temperatura à qual o Inconel 718 poderia ser sujeitado e ainda fornecer uma vida de serviço de 10.000 h sob uma tensão de serviço de 690 MPa (100.000 psi) antes de falhar pela ruptura por fluência. Qual é a temperatura de serviço?

SOLUÇÃO

Usando a Figura 6.36, temos de recriar o gráfico dos dados, observando que a tensão de ruptura para um tempo de ruptura de 10^4 h varia com a temperatura da seguinte forma:

σ (ksi)	T (ºC)
125	540
95	595
65	650

O gráfico fornece

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.12

O tempo de relaxamento para uma tira de elástico a 25 °C é de 60 dias.

(a) Se ela for tensionada inicialmente até 2 MPa, quantos dias serão necessários antes que a tensão relaxe para 1 MPa?

(b) Se a energia de ativação para o processo de relaxamento for de 30 kJ/mol, qual será o tempo de relaxamento a 35 °C?

SOLUÇÃO

(a) Pela Equação 6.17,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

e

$$1 \text{ MPa} = 2 \text{ MPa} e^{-t/(60 \text{ d})}.$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$t = -(60 \text{ dias}) \left(\ln \tfrac{1}{2}\right) = 41{,}5 \text{ dias}.$$

(b) Pela Equação 6.18,

$$\frac{1}{\tau} = Ce^{-Q/RT},$$

ou

$$\frac{1/\tau_{25\,°C}}{1/\tau_{35\,°C}} = \frac{e^{-Q/R(298\text{ K})}}{e^{-Q/R(308\text{ K})}},$$

ou

$$\tau_{35\,°C} = \tau_{25\,°C} \exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{308\text{ K}} - \frac{1}{298\text{ K}}\right)\right],$$

gerando, finalmente,

$$\tau_{35\,°C} = (60 \text{ dias}) \exp\left[\frac{30 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}}\left(\frac{1}{308\text{ K}} - \frac{1}{298\text{ K}}\right)\right],$$

$$= 40{,}5 \text{ dias}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 6.10

Usando a equação de Arrhenius, pudemos prever a taxa de fluência para determinada liga a 600 °C no Exemplo de Problema 6.10. Para o mesmo sistema, calcule a taxa de fluência em **(a)** 700 °C, **(b)** 800 °C e **(c)** 900 °C. **(d)** Desenhe o gráfico dos resultados em um gráfico de Arrhenius semelhante ao que mostramos na Figura 6.34.

P PROBLEMA PRÁTICO 6.11

No Exemplo de Problema 6.11, pudemos estimar uma temperatura de serviço máxima para o Inconel 718 sobreviver a uma tensão de 690 MPa (100.000 psi) por 10.000 h. Qual é a temperatura de serviço máxima para esse projeto de vaso de pressão que permitirá que essa liga sobreviva a **(a)** 100.000 h e **(b)** 1.000 h sob a mesma tensão?

PROBLEMA PRÁTICO 6.12

No Exemplo de Problema 6.12a, o tempo para relaxamento de tensão para 1 MPa a 25 °C é calculado. **(a)** Calcule o tempo para a tensão relaxar para 0,5 MPa a 25 °C. **(b)** Repita a parte (a) para 35 °C usando o resultado do Exemplo de Problema 6.12b.

6.6 Deformação viscoelástica

Veremos no próximo capítulo, sobre o comportamento térmico, que os materiais geralmente se expandem ao serem aquecidos. Essa expansão térmica é observada como um aumento gradual no tamanho, ΔL, dividido por seu tamanho inicial, L_0. Duas respostas mecânicas ímpares são encontradas em medidas da expansão térmica de um vidro inorgânico ou de um polímero orgânico (Figura 6.39). Primeiro, existe uma quebra distinta na curva de expansão na temperatura T_g. Existem dois coeficientes (inclinações) de expansão térmica diferentes acima e abaixo de T_g. O coeficiente de expansão térmica abaixo de T_g é comparável com o de um sólido cristalino com a mesma composição. O coeficiente de expansão térmica acima de T_g é comparável com o de um líquido. Como resultado, T_g é conhecida como **temperatura de transição vítrea**. Abaixo de T_g, o material é um vidro verdadeiro (um sólido rígido), e acima de T_g ele é um líquido super-resfriado (veja a Seção 4.5). Em termos de comportamento mecânico, a deformação elástica ocorre abaixo de T_g, enquanto a **deformação viscosa** (tipo líquido) ocorre acima de T_g. Continuar a medir a expansão térmica acima de T_g ocasiona uma queda íngreme na curva na temperatura T_s. Essa **temperatura de amolecimento** marca o ponto onde o material tornou-se tão fluido que não pode mais suportar o peso da sonda de monitoração de comprimento (uma pequena vara refratária). Um gráfico do volume específico em função da temperatura é mostrado na Figura 6.40. Esse gráfico é intimamente relacionado com a curva de expansão térmica da Figura 6.39. O acréscimo de dados para o material cristalino (da mesma composição que o vidro) fornece uma definição representativa de um vidro em comparação com um líquido super-resfriado e um cristal.

O comportamento viscoso dos vidros (orgânicos ou inorgânicos) pode ser descrito pela **viscosidade**, η, que é definida como a constante de proporcionalidade entre uma força de cisalhamento por área unitária (F/A) e o gradiente de velocidade (dv/dx).

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx}, \qquad (6.19)$$

com os termos ilustrados na Figura 6.41. As unidades para viscosidade são tradicionalmente o poise, P, [= 1 g/(cm·s), que é igual a 0,1 Pa·s.

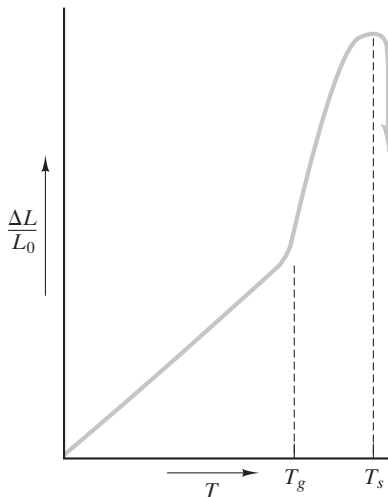



Figura 6.39 A medida de expansão térmica típica de um vidro inorgânico ou um polímero orgânico indica uma temperatura de transição vítrea, T_g, e uma temperatura de amolecimento, T_s.

Figura 6.40 No aquecimento, um cristal sofre expansão térmica modesta até o seu ponto de fusão (T_m), quando ocorre um aumento brusco no volume específico. Com um aquecimento adicional, o líquido sofre uma expansão térmica maior. O resfriamento lento do líquido permitiria a cristalização abrupta em T_m e um retorno do gráfico de fusão. O resfriamento rápido do líquido pode suprimir a cristalização, produzindo um líquido super-resfriado. Por volta da temperatura de transição vítrea (T_g), ocorre a solidificação gradual. Um vidro verdadeiro é um sólido rígido com expansão térmica semelhante ao cristal, mas uma estrutura em escala atômica semelhante ao líquido (veja a Figura 4.23).

VIDROS INORGÂNICOS

A viscosidade de um vidro de sílica de cal de soda da temperatura ambiente até 1.500 °C é resumida na Figura 6.42, que serve como uma ilustração de **deformação viscoelástica**, pois o gráfico vai da temperatura ambiente, no qual o vidro é elástico, até acima da temperatura de transição vítrea, na qual ele tem natureza viscosa. Muita informação de processamento útil está contida na Figura 6.42 em relação à manufatura de produtos de vidro. A **faixa de fusão** é a faixa de temperatura (entre cerca de 1.200 e 1.500 °C para o vidro de sílica de cal de soda) onde η está entre 50 e 500 P. Essa magnitude de viscosidade relativamente baixa representa um material muito fluido para um silicato líquido. Água e metais líquidos, porém, possuem viscosidades de apenas cerca de 0,01 P. A conformação de produtos é viável na faixa de viscosidade de 10^4 a 10^8 P, a chamada **faixa de trabalho** (entre cerca de 700 e 900 °C para o vidro de sílica de cal de soda). O **ponto de amolecimento** é definido formalmente em um valor η de $10^{7,6}$ P (~ 700 °C para o vidro de sílica de cal de soda) e está no extremo inferior de temperatura da faixa de trabalho. Depois que um produto de vidro é moldado, as tensões residuais podem ser aliviadas mantendo-se na *faixa de recozimento* de η de $10^{12,5}$ a $10^{13,5}$ P. O **ponto de recozimento** é definido como a temperatura em que $\eta = 10^{13,4}$ P, e as tensões internas podem ser aliviadas em cerca de 15 minutos (~ 450 °C para o vidro de sílica de cal de soda). A temperatura de transição vítrea (das figuras 6.39 e 6.40) ocorre em torno do ponto de recozimento.

Acima da temperatura de transição vítrea, os dados de viscosidade seguem um formato de Arrhenius com

$$\eta = \eta_0 e^{+Q/RT}, \tag{6.20}$$

onde η_0 é a constante pré-exponencial, Q é a energia de ativação para deformação viscosa, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Observe que o termo exponencial tem um sinal positivo em vez do sinal negativo comum, associado a dados de difusividade. O motivo para essa diferença é simplesmente a natureza da definição de viscosidade, que diminui, ao invés de aumentar, com a temperatura. A fluidez, que poderia ser definida como $1/\eta$, teria um sinal exponencial negativo em comparação com o caso para a difusividade.

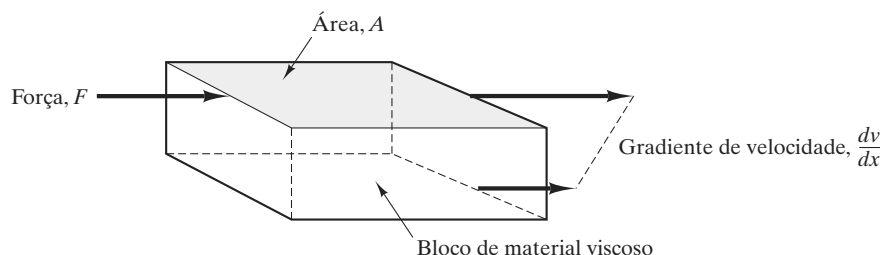



Figura 6.41 Ilustração de termos usados para definir a viscosidade, η, na Equação 6.19.

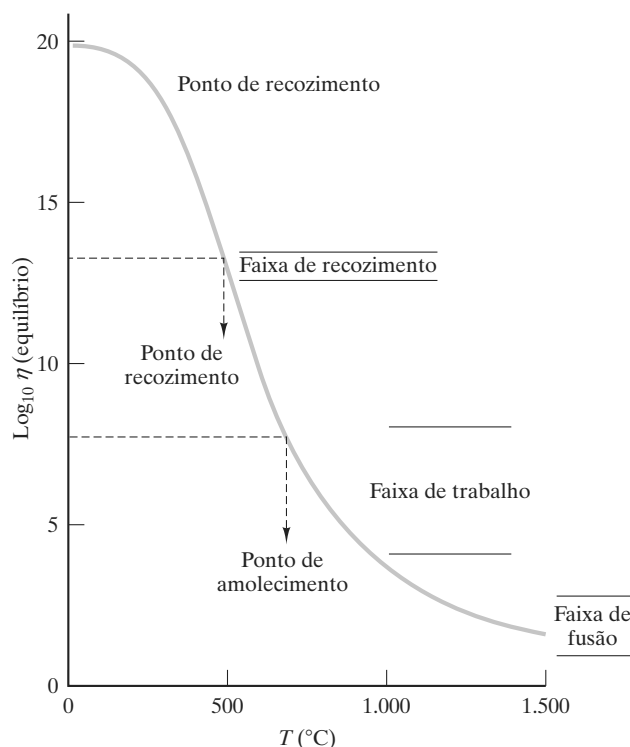



Figura 6.42 Viscosidade de um vidro de sílica de cal de soda típico da temperatura ambiente até 1.500 °C. Acima da temperatura de transição vítrea (~ 450 °C neste caso), a viscosidade diminui no padrão de Arrhenius (veja a Equação 6.20).

Figura 6.43 Os perfis térmico e de tensão ocorrendo durante a produção de vidro temperado. A alta resistência à quebra desse produto é devida à tensão residual compressiva nas superfícies do material.

Uma aplicação criativa da deformação viscosa é o **vidro temperado**. A Figura 6.43 mostra como o vidro é inicialmente estabilizado acima da temperatura de transição vítrea, T_g, seguido por um rápido resfriamento da superfície que forma uma 'pele' superficial rígida em uma temperatura abaixo de T_g. Como o interior ainda está acima de T_g, tensões compressivas interiores são bastante relaxadas, embora uma tensão de tração modesta esteja presente na 'pele' superficial. O resfriamento lento até a temperatura ambiente permite que o interior se contraia consideravelmente mais do que a superfície, causando uma tensão residual compressiva na superfície, equilibrada por uma tensão residual de tração menor no interior. Essa situação é ideal para uma cerâmica frágil. Suscetível a trincas de Griffith na superfície, o material precisa estar sujeito a uma carga de tração significativa antes que a carga compressiva residual possa ser neutralizada. Uma carga de tração adicional é necessária para fraturar o material. A resistência à quebra torna-se a resistência à quebra normal (sem têmpera) mais a magnitude da tensão residual superficial. Uma técnica química, em vez de térmica, para conseguir o mesmo resultado, é trocar quimicamente íons K^+ de raio maior pelos íons Na^+ na superfície de um vidro de silicato contendo sódio. A tensão compressiva da rede do silicato produz um produto conhecido como **vidro quimicamente fortalecido**.

POLÍMEROS ORGÂNICOS

Para os vidros inorgânicos, a variação na viscosidade foi representada graficamente em função da temperatura (Figura 6.42). Para os polímeros orgânicos, o *módulo de elasticidade* normalmente é utilizado no lugar da viscosidade. A Figura 6.44 ilustra a queda drástica e complicada no módulo com a temperatura para um termoplástico comercial típico com aproximadamente 50% de cristalinidade. A magnitude da queda é ilustrada pelo uso de uma escala logarítmica para o módulo, que também foi necessária para a viscosidade na Figura 6.42.

A Figura 6.44 mostra quatro regiões distintas. Em baixas temperaturas (bem abaixo de T_g), um módulo rígido ocorre correspondente ao comportamento mecânico que lembra os metais e cerâmicas. No entanto, o componente substancial da ligação secundária nos polímeros faz com que o módulo para esses materiais seja substancialmente inferior aos encontrados nos metais e cerâmicas, que são totalmente ligados pelas ligações químicas primárias (metálica, iônica e covalente). Na faixa de temperatura da transição vítrea (T_g), o módulo cai abruptamente, e o comportamento mecânico é *igual ao dos couros*. O polímero pode ser extensamente deformado e lentamente retorna à sua forma original na remoção da tensão. Logo acima de

T_g, um platô *típico de borracha* é observado. Nessa região, a deformação extensa é possível com um rápido movimento de contração para a forma original quando a tensão é removida. Essas duas últimas regiões (couros e borrachas) estendem nosso conhecimento da deformação elástica. Para metais e cerâmicas, a deformação elástica significava uma deformação relativamente pequena, diretamente proporcional à tensão aplicada. Para os polímeros, a deformação não-linear extensa pode ser totalmente recuperada e, por definição, é elástica. Esse conceito será explorado com mais detalhes quando discutirmos os elastômeros, aqueles polímeros com uma região predominantemente do tipo borracha. Retornando à Figura 6.44, vemos que, quando o ponto de fusão (T_m) se aproxima, o módulo mais uma vez cai rapidamente à medida que entramos na região viscosa tipo líquido. (Deve-se observar que, em muitos casos, é mais preciso definir um 'ponto de decomposição' em vez de um ponto de fusão verdadeiro. Apesar disso, o termo *ponto de fusão* é geralmente utilizado.)

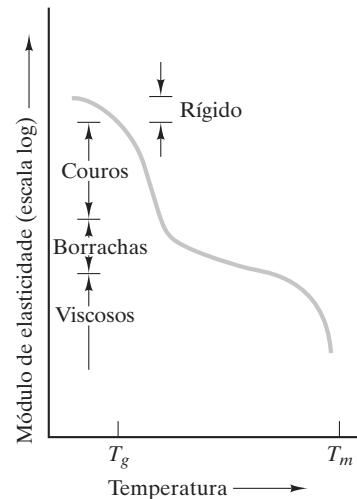



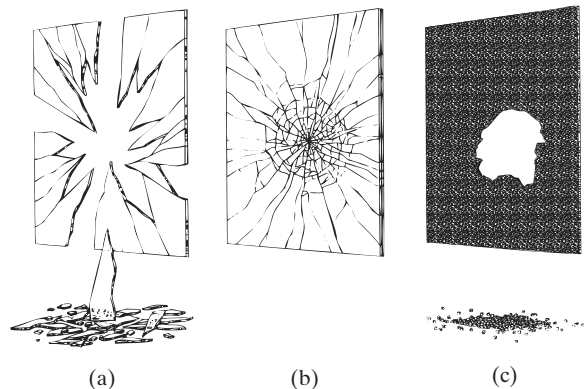
Figura 6.44 Módulo de elasticidade em função da temperatura para um polímero termoplástico típico com 50% de cristalinidade. Existem quatro regiões distintas de comportamento viscoelástico: (1) rígido, (2) couros, (3) borrachas e (4) viscosos.

O MUNDO DOS MATERIAIS

O comportamento mecânico do vidro de segurança

Até mesmo os materiais mais rotineiros preparados para nossos arredores pode servir de base para questões de saúde e segurança. Alguns exemplos comuns incluem o vidro de janela nos prédios e automóveis. O vidro de janela se encontra disponível em três configurações básicas: recozido, laminado e temperado. Conforme discutimos neste capítulo com relação ao comportamento viscoelástico do vidro, o recozimento é um tratamento térmico que remove em grande parte as tensões residuais do processo de manufatura. Os processos específicos de formação de vidro são descritos no Capítulo 12. As janelas modernas são feitas, em grande parte, pelo método de fundição em fita de manufatura de lâminas de vidro, introduzido pela Pilkington Brothers, na Inglaterra, na década de 1950. O recozimento remove efetivamente as tensões do processamento e permite que a placa de vidro seja cortada, moída, furada e chanfrada conforme a necessidade. Infelizmente, o vidro recozido tem uma resistência moderada e é frágil. Como resultado, gradientes térmicos, cargas de vento ou impacto podem produzir fragmentos em forma de punhal saindo da origem da falha, conforme ilustramos.

O perigo óbvio de ferimentos causados pela quebra do vidro recozido levou a uma vasta legislação que exige *vidros de segurança* em prédios e veículos. Os vidros laminado e temperado têm essa finalidade. O vidro laminado consiste de duas

(Cortesia da Tamglass, Ltd.)

Padrão de quebra de três estados do vidro usado em aplicações comerciais e domésticas: (a) recozido, (b) laminado e (c) temperado. (De R. A. McMaster, D.M. Shetterly e A.G.Bueno, "Annealed and Tempered Glass", in *Engineered Materials Handbook*, vol. 4, *Ceramics and Glasses*, Ohio: ASM International, Materials Park, 1991.)

partes de vidro recozido comum, com uma camada central de polímero [polivinil butiral (PVB)] entre elas. Como podemos ver, as folhas de vidro recozido se quebram da mesma forma que o vidro recozido, mas os fragmentos aderem à camada de PVB, reduzindo o perigo de ferimentos.

O vidro temperado é apresentado neste capítulo como uma aplicação relativamente sofisticada da natureza viscoelástica do material. Um benefício direto disso é que a resistência à flexão do vidro temperado é até cinco vezes maior que a do vidro recozido. Mais importante para sua aplicação de segurança, o vidro temperado se quebra em pequenos pedaços, com formas sem corte relativamente inofensivas e arestas cegas. Esse padrão de quebra altamente desejável, como podemos ver, é o resultado da propagação e bifurcação quase instantâneas das trincas iniciadas no ponto de fratura. A energia exigida para propagar o padrão de quebra vem da energia de deformação associada às tensões de tração residuais no interior da placa. Quando a tensão sobe além de um dado patamar, o padrão de quebra característico ocorre com um tamanho de partícula de fratura cada vez menor conforme o aumento na tensão de tração.

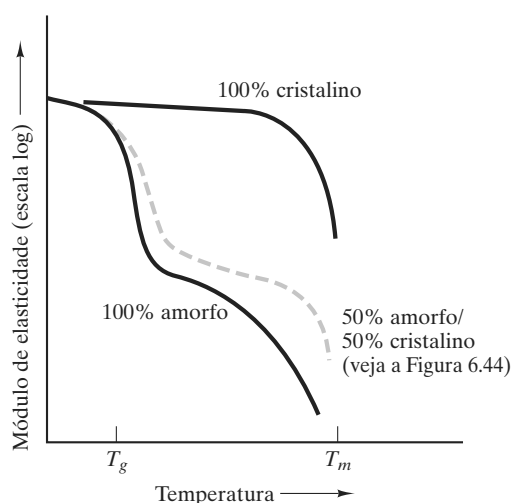



Figura 6.45 Em comparação com o gráfico da Figura 6.44, o comportamento dos termoplásticos completamente amorfos e completamente cristalinos se encontra abaixo e acima daquele para o material 50% cristalino. O material completamente cristalino é semelhante a um metal ou cerâmica que permanece rígido até seu ponto de fusão.

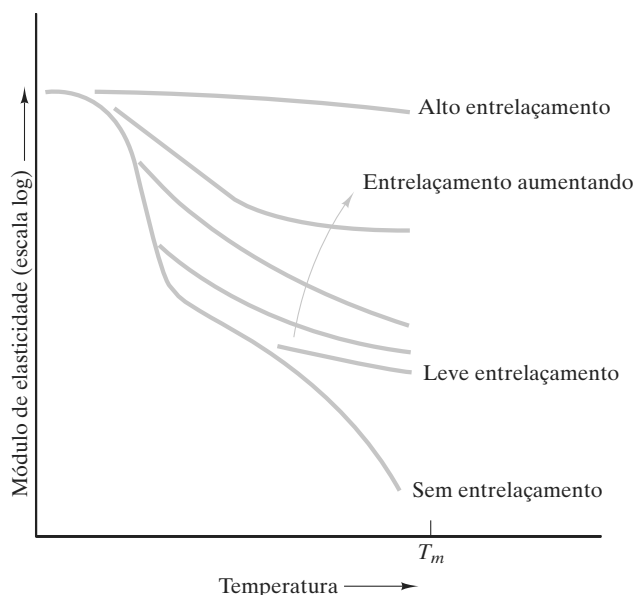



Figura 6.47 O entrelaçamento crescente de um polímero termoplástico produz maior rigidez do material.

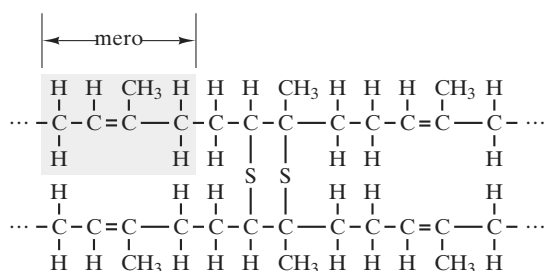



Figura 6.46 O entrelaçamento produz uma estrutura em rede pela formação de ligações primárias entre moléculas lineares adjacentes. O exemplo clássico mostrado aqui é a vulcanização da borracha. Átomos de enxofre formam ligações primárias com meros de poliisopreno adjacentes, o que é possível porque a molécula na cadeia do poliisopreno ainda contém ligações duplas após a polimerização. [Deve-se observar que os átomos de enxofre podem se ligar para formar uma cadeia de moléculas. Às vezes, a ligação cruzada ocorre por uma cadeia $(S)_n$, onde $n > 1$.]

A Figura 6.44 representa um polímero linear, termoplástico, com aproximadamente 50% de cristalinidade. A Figura 6.45 mostra como esse comportamento se encontra a meio caminho entre o de um material totalmente amorfo e um totalmente cristalino. A curva para o polímero totalmente amorfo exibe a forma geral mostrada na Figura 6.44. O polímero totalmente cristalino, por outro lado, é relativamente rígido até seu ponto de fusão, o que é coerente com o comportamento dos metais e cerâmicas cristalinos. Outra característica estrutural que pode afetar o comportamento mecânico nos polímeros é a **ligação cruzada** de moléculas lineares adjacentes para produzir uma estrutura mais rígida, em rede (Figura 6.46). A Figura 6.47 mostra como o maior entrelaçamento produz um efeito que se compara à cristalinidade aumentada. A semelhança é devida à maior rigidez da estrutura entrelaçada, pois tais estruturas geralmente são não-cristalinas.

ELASTÔMEROS

A Figura 6.45 mostrou que um polímero linear típico exibe uma região de deformação característica da borracha. Para os polímeros conhecidos como **elastômeros**, o platô de comportamento como borracha é pronunciado e estabelece o comportamento normal desses materiais à temperatura ambiente. (Para eles, a temperatura de transição vítrea está abaixo da temperatura ambiente.) A Figura 6.48 mostra o gráfico do log (módulo) em função da temperatura para um elastômero. Esse subgrupo de polímeros termoplásticos inclui as borrachas naturais e sintéticas, como o poliisopreno. Esses materiais fornecem um exemplo incrível do efeito de desenrolar de um polímero linear (Figura 6.49). Por uma questão prática, o desenrolar completo da molécula não é obtido, mas ocorrem grandes deformações elásticas.

A Figura 6.50 mostra uma curva de tensão–deformação para a deformação elástica de um elastômero. Essa curva é bem diferente da correspondente para um metal comum (figuras 6.3 e 6.4). Naquele caso, o módulo elástico era constante através da região elástica. (A tensão era diretamente proporcional à deformação.) Na Figura 6.50, o módulo elástico (inclinação da curva de tensão-deformação) aumenta com o aumento da deformação. Para baixas deformações (até ≈ 15%), o módulo é baixo, correspondente às pequenas forças necessárias para superar as ligações secundárias e desenrolar as moléculas. Para altas deformações, o módulo aumenta bruscamente, indicando a maior força necessária para esticar as ligações primárias ao longo do esqueleto molecular. Entretanto, nas duas regiões, existe um componente significativo das ligações secundárias envolvido no mecanismo de deformação e os módulos são muito menores que aqueles para os metais e cerâmicas comuns. Os valores tabelados dos módulos para elastômeros geralmente são para a região de baixa deformação, onde os materiais são principalmente usados. Finalmente, é importante enfatizar que estamos falando sobre a deformação elástica, ou temporária. As moléculas poliméricas não-desenroladas de um elastômero se recolhem a seus tamanhos originais na remoção da tensão. Contudo, como indica

Figura 6.48 O gráfico do módulo de elasticidade em função da temperatura de um elastômero possui uma região típica de borracha pronunciada.

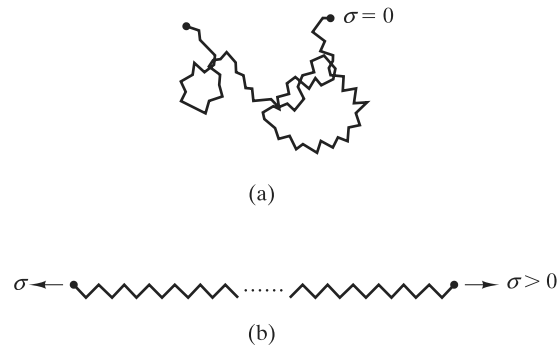



Figura 6.49 Esquema do desenrolar de (a) uma molécula linear inicialmente enrolada sob (b) o efeito de uma tensão externa. Essa ilustração indica o mecanismo em escala molecular para o comportamento de tensão em função da deformação de um elastômero, como mostra a Figura 6.50.

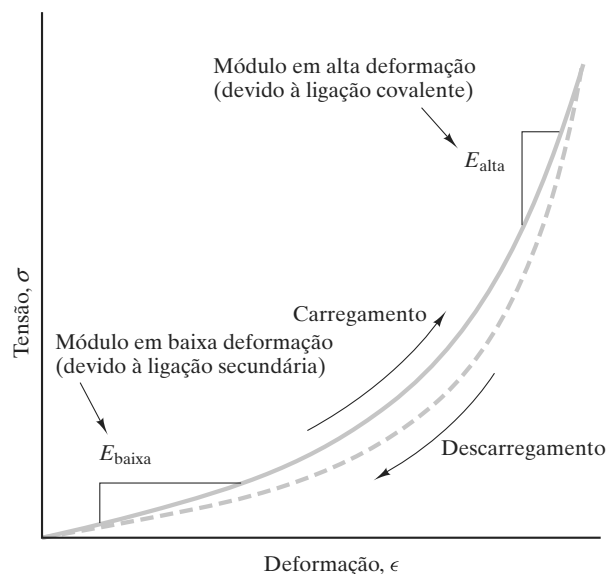



Figura 6.50 A curva de tensão–deformação para um elastômero é um exemplo da elasticidade não-linear. A região inicial de módulo baixo (ou seja, baixa inclinação) corresponde ao desenrolar de moléculas (superando as ligações fracas secundárias), ilustrado pela Figura 6.49. A região de módulo alto corresponde ao alongamento das moléculas estendidas (estirando ligações primárias covalentes), como mostra a Figura 6.49b. A deformação de elastômeros exibe histerese; ou seja, os gráficos durante o carregamento (aplicação da carga) e o descarregamento (remoção da carga) não coincidem.

Figura 6.51 Módulo de elasticidade em função da temperatura para diversos polímeros comuns. O módulo elástico dinâmico nesse caso foi medido em um pêndulo de torção (um modo de cisalhamento). A DTUL é a temperatura de deflexão sob carga, sendo que a carga é de 264 psi. Esse parâmetro normalmente está associado à temperatura de transição vítrea. (De *Modern Plastics Encyclopedia*, 1981–82, vol. 58, n. 10A, Nova York: McGraw-Hill Book Company, out. 1981.)

a linha tracejada na Figura 6.50, o novo enrolar das moléculas (durante a retirada da carga) possui um caminho ligeiramente diferente, no gráfico de tensão *versus* deformação, do desenrolar (durante a carga). Os gráficos diferentes para carga e descarga definem a **histerese**.

A Figura 6.51 mostra o módulo de elasticidade *versus* a temperatura para diversos polímeros comerciais. Esses dados podem ser comparados com as curvas gerais nas figuras 6.45 e 6.47. A temperatura de deflexão sob carga (DTUL), ilustrada pela Figura 6.51, corresponde à temperatura de transição vítrea.

EXEMPLO DE PROBLEMA 6.13

Um vidro de sílica de cal de soda usado para fabricar bulbos de lâmpadas possui um ponto de recozimento de 514 °C e um ponto de amolecimento de 696 °C. Calcule a faixa de trabalho e a faixa de fusão para esse vidro.

SOLUÇÃO

O que segue é uma aplicação da Equação 6.20:

$$\eta = \eta_0 e^{+Q/RT}.$$

Dado

ponto de recozimento
$= 514 + 273 = 787\text{K}$ para $\eta = 10^{13,4} P$

e

ponto de amolecimento
$= 696 + 273 = 969\text{K}$ para $\eta = 10^{7,6}\text{P}$,

$$10^{13,4} P = \eta_0 e^{+Q/[8,314\ \text{J/(mol·K)}](787\ \text{K})},$$

$$10^{7,6}\text{P} = \eta_0 e^{+Q/[8,314\ \text{J/(mol·K)}](969\ \text{K})},$$

e

$$\frac{10^{13,4}}{10^{7,6}} = e^{+Q/[8,314\ \text{J/(mol·K)}](1/787-1/969)\text{K}-1}$$

ou

$$Q = 465\ \text{kJ/mol}$$

e

$$\eta_0 = (10^{13,4}\,\text{P})e^{-(465\text{x}103\ \text{J/mol})/[8,314\ \text{J/(mol·K)}](787\ \text{K})}$$
$$= 3,31 \times 10^{-18}\,\text{P}.$$

O intervalo de trabalho é limitado por $\eta = 10^4$ P e $\eta = 10^8$ P.

Em geral,

$$T = \frac{Q}{R\ \ln(\eta/\eta_0)}.$$

Para $\eta = 10^4$ P,

$$T = \frac{465 \times 10^3\ \text{J/mol}}{[8,314\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}]\ln(10^4/[3,31\times10^{-18}])}$$
$$= 1.130\ \text{K} = 858\ \text{°C}$$

Para $\eta = 10^8$ P,

$$T = \frac{465 \times 10^3\ \text{J/mol}}{[8,314\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}]\ln(10^8/[3,31\times10^{-18}])}$$
$$= 953\ \text{K} = 680\ \text{°C}.$$

Portanto,

faixa de trabalho = 680 a 858 °C.

Para a faixa de fusão, $\eta = 50$ a 500 P. Para $\eta = 50$ P,

$$T = \frac{465 \times 10^3\ \text{J/mol}}{[8,314\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}]\ln(50/[3,31\times10^{-18}])}$$
$$= 1.266\ \text{K} = 993\ \text{°C}.$$

Para $\eta = 500$ P,

$$T = \frac{465 \times 10^3\ \text{J/mol}}{[8,314\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}]\ln(500/[3,31\times10^{-18}])}$$
$$= 1.204\ \text{K} = 931\ \text{°C}.$$

Portanto,

faixa de fusão = 931 a 993 °C.

PROBLEMA PRÁTICO 6.13

No Exemplo de Problema 6.13, diversas faixas de viscosidade são caracterizadas para um vidro de sílica de cal de soda. Para esse material, calcule a faixa de recozimento (veja a Figura 6.42).

RESUMO

O grande uso dos metais como elementos estruturais leva a nos concentrarmos em suas propriedades mecânicas. O ensaio de ruptura por tração fornece os dados de projeto mais básicos, incluindo o módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência à tração, ductilidade e resiliência. Propriedades elásticas intimamente relacionadas são o coeficiente de Poisson e o módulo de cisalhamento. O mecanismo fundamental da deformação elástica é o estiramento de ligações atômicas. As discordâncias desempenham um papel crítico na deformação plástica dos metais cristalinos. Elas facilitam o deslocamento atômico pelo deslizamento em planos atômicos de alta densidade ao longo de direções atômicas de alta densidade. Sem o deslizamento de discordâncias, tensões excepcionalmente altas são necessárias para deformar permanentemente esses materiais. Muitas das propriedades mecânicas discutidas neste capítulo são explicadas em termos do mecanismo micromecânico do deslizamento de discordâncias. Os ensaios de dureza são uma alternativa simples aos testes de tração, fornecendo uma indicação da resistência da liga. O teste de fluência indica que acima de uma temperatura de, aproximadamente, metade do ponto de fusão absoluto, uma liga tem mobilidade atômica suficiente para deformar plasticamente em tensões abaixo da tensão de escoamento à temperatura ambiente.

Diversas propriedades mecânicas desempenham papéis importantes nas aplicações estruturais e no processamento de cerâmicas e vidros. Cerâmicas e vidros são caracterizados por fratura frágil, embora normalmente tenham resistências compressivas significativamente mais altas que suas resistências à tração. A fluência desempenha um papel importante na utilização de cerâmicas em aplicações de alta temperatura. Os mecanismos de difusão se combinam com o deslizamento de contornos de grão para dar a possibilidade de deformação extensiva. Abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), os vidros se deformam por um mecanismo elástico. Acima de T_g, eles se deformam por um mecanismo de fluxo viscoso. A variação exponencial da viscosidade com a temperatura fornece uma orientação para o processamento rotineiro de produtos de vidro, além do desenvolvimento de vidros temperados resistentes a fraturas.

As principais propriedades mecânicas dos polímeros incluem muitas daquelas importantes para metais e cerâmicas. O grande uso de polímeros nas aplicações de projeto envolvendo flexão e absorção de impacto requer ênfase no módulo de flexão e no módulo dinâmico, respectivamente. Uma analogia da fluência é o relaxamento de tensão. Devido aos baixos pontos de fusão dos polímeros, esses fenômenos podem ser observados à temperatura ambiente e abaixo dela. Assim como a fluência, o relaxamento de tensão é um processo que segue a lei de Arrhenius. Assim como os vidros, a deformação viscoelástica é importante para os polímeros. Existem quatro regiões distintas de deformação viscoelástica para os polímeros: (1) rígida (abaixo da temperatura de transição vítrea T_g), (2) típica de couros (perto de T_g), (3) típica de borrachas (acima de T_g) e (4) viscosa (perto da temperatura de fusão, T_m). Para os polímeros termofixos típicos, o comportamento rígido se mantém perto do ponto de fusão (ou decomposição). Os polímeros com uma região típica de borracha pronunciada são chamados de elastômeros. Borrachas naturais e sintéticas são alguns exemplos. Eles exibem elasticidade não-linear substancial.

PRINCIPAIS TERMOS

REFERÊNCIAS

ASHBY, MF; JONES, DRH. *Engineering Materials — An Introduction to Their Properties and Applications*, 2. ed., Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1996.

ASM Handbook, vols. 1 (*Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*) e 2 (*Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Metals*), Ohio: ASM International, Materials Park, 1990 e 1991.

CHIANG, Y; BIRNIE III, DP; KINGERY, WD. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

COURTNEY, TH. *Mechanical Behavior of Materials*, 2. ed. Nova York: McGraw-Hill Book Company, 2000.

DAVIS, JR (ed.). *Metals Handbook*, Desk Edition, 2. ed., Ohio: ASM International, Materials Park, 1998. Um resumo em um volume da extensa série *Metals Handbook*.

Engineered Materials Handbook, Desk Edition, Ohio: ASM International, Materials Park, 1995.

HULL, D; BACON, DJ. *Introduction to Dislocations*, 4. ed., Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 2001.

PROBLEMAS

Conforme indicamos, problemas que lidam com materiais no processo de projeto de engenharia serão identificados com um ícone de projeto, P.

Seção 6.1 • Tensão *versus* deformação

6.1. Os três pontos $\sigma-\epsilon$ a seguir são fornecidos para uma liga de titânio para aplicações aeroespaciais: ϵ = 0,002778 (a σ = 300 MPa), 0,005556 (600 MPa) e 0,009897 (900 MPa). Calcule E para essa liga.

6.2. Se o coeficiente de Poisson para a liga do Problema 6.1 for 0,35, calcule **(a)** o módulo de cisalhamento G, e **(b)** a tensão de cisalhamento τ necessária para produzir um deslocamento angular α de 0,2865°.

6.3. Na Seção 6.1, falou-se que a resistência teórica (ou seja, a resistência de cisalhamento crítica) de um material é aproximadamente 0,1 G. **(a)** Use o resultado do Problema 6.2a para estimar a resistência de cisalhamento crítica teórica da liga de titânio. **(b)** Comente sobre o valor relativo do resultado em (a) comparado com o limite de escoamento aparente implicado pelos dados indicados no Problema 6.1.

P **6.4.** Considere o aço carbono 1040 listado na Tabela 6.2. **(a)** Uma barra com diâmetro de 20 mm dessa liga é usada como membro estrutural em um projeto de engenharia. O comprimento sem tensão da barra é exatamente 1 m. A carga estrutural na barra é de 9 x 10^4 N pol. sob tração. Qual será o comprimento da barra sob essa carga estrutural? **(b)** Um engenheiro de projeto está considerando uma mudança estrutural que aumentará a carga de tração nesse membro. Qual é a carga de tração máxima que pode ser permitida sem produzir deformação plástica extensa da barra? Dê suas respostas em newtons (N) e libras-força (lb_f).

P **6.5.** O tratamento térmico da liga na aplicação de projeto do Problema 6.4 não afeta significativamente o módulo de elasticidade, mas muda a resistência e a ductilidade. Para determinado tratamento térmico, os dados de propriedade mecânica correspondentes são

LE = 1.100 MPa (159 ksi),

LRT = 1.380 MPa (200 ksi),

e

% alongamento na fratura = 12.

Novamente, considerando uma barra dessa liga com diâmetro de 20 mm por 1 m de extensão, qual é a carga de tração máxima que pode ser permitida sem produzir deformação plástica extensa da barra?

P **6.6.** Repita o problema 6.4 para um projeto estrutural usando o alumínio 2024-T81 ilustrado na Figura 6.3 e no Exemplo de Problema 6.1.

6.7. No movimento normal de uma pessoa, a carga exercida na junta do quadril é 2,5 vezes o peso do corpo. **(a)** Calcule a tensão correspondente (em MPa) sobre um implante de junta do quadril artificial com uma superfície de 5,65 cm^2 em um paciente pesando 150 lb_f. **(b)** Calcule a tensão correspondente se o implante for feito de Ti–6Al–4V, que tem um módulo elástico de 124 GPa.

6.8. Repita o Problema 6.7 para o caso de um atleta que passa por um implante de junta do quadril. A mesma liga é usada, mas, como o atleta pesa 200 lb_f, um implante maior é necessário (com uma superfície de 6,90 cm^2). Além disso, considere a situação em que o atleta realiza seu esforço máximo exercendo uma carga cinco vezes o peso de seu corpo.

P **6.9.** Suponha que você tivesse de selecionar um material para um vaso de pressão esférico a ser usado em uma aplicação aeroespacial. A tensão na parede do vaso é

$$\sigma = \frac{pr}{2t},$$

onde p é a pressão interna, r é o raio externo da esfera e t é a espessura da parede. A massa do vaso é

$$m = 4\pi r^2 t\rho,$$

onde ρ é a densidade do material. A tensão operacional do vaso sempre será

$$\sigma \leq \frac{\text{LE}}{S},$$

onde S é um fator de segurança. **(a)** Mostre que a massa mínima do vaso de pressão será

$$m = 2S\pi pr^3 \frac{\rho}{\text{LE}}.$$

(b) Dada a Tabela 6.2 e os dados a seguir, selecione a liga que produzirá o vaso mais leve.

Liga	ρ (g/cm³)	Custo[a] ($/kg)
Aço carbono 1040	7,80	0,63
Aço inoxidável 304	7,80	3,70
Alumínio 3003-H14	2,73	3,00
Ti–5Al–2,5Sn	4,46	15,00

[a]Aproximado em US$.

(c) Dada a Tabela 6.2 e os dados da tabela anterior, selecione a liga que produzirá o vaso com menor custo.

6.10. Prepare uma tabela comparando o limite de resistência à tração por unidade de densidade das ligas de alumínio da Tabela 6.1 com aço 1040 na mesma tabela. Considere que as densidades do aço 1040 e das ligas 2048 e 3003 sejam 7,85, 2,91 e 2,75 g/cm³ , respectivamente.

6.11. Expanda o Problema 6.10 incluindo as ligas de magnésio e a liga de titânio da Tabela 6.1 na comparação da resistência por unidade de densidade. (Considere que as densidade das ligas AM100A e AZ31B e da liga de titânio sejam 1,84, 1,83 e 4,49 g/cm³, respectivamente.)

P **6.12.** **(a)** Selecione a liga no projeto de vaso de pressão do Problema 6.9 com o limite de resistência à tração máximo por unidade de densidade. (Observe no Problema 6.10 uma discussão sobre essa quantidade.) **(b)** Selecione a liga no Problema 6.9 com o máximo de (limite de resistência à tração unidade de densidade)/custo unitário.

•6.13. Analisando a tensão residual pela difração de raio X, a constante de tensão, K_1, é utilizada, onde

$$K_1 = \frac{E\cot\theta}{2(1+\nu)\text{sen}^2\psi}$$

e onde E e ν são as constantes elásticas definidas neste capítulo, θ é um ângulo de Bragg (veja a Seção 3.7), e ψ é um ângulo de rotação da amostra durante a experiência de difração de raio X (geralmente, ψ = 45 °C). Para maximizar a precisão experimental, prefere-se usar o maior ângulo de Bragg possível, θ. No entanto, a configuração instrumental (Figura 3.40) impede que θ seja maior que 80 °C. **(a)** Calcule o θ máximo para um aço carbono 1040 usando a radiação CrK_α (λ = 0,2291 nm). (Observe que o aço 1040 é quase ferro puro, que é um metal ccc e que as regras de reflexão para esse tipo de metal são dadas na Tabela 3.4.) **(b)** Calcule o valor da constante de tensão para o aço 1040.

•6.14. Repita o Problema 6.13 para o alumínio 2048, que, para fins de cálculos de difração, pode ser aproximado pelo alumínio puro. (Observe que o alumínio é um metal cfc e que as regras de reflexão para esses materiais são dadas na Tabela 3.4.)

6.15. **(a)** Os dados a seguir são coletados para um módulo do ensaio de ruptura em um tijolo refratário de MgO (consulte a Equação 6.10 e a Figura 6.14):

$F = 7{,}0 \times 10^4$N,

L = 178 mm,

b = 114 mm,

e

h = 76 mm.

Calcule o módulo de ruptura. **(b)** Suponha que você tenha um refratário de MgO semelhante, com a mesma resistência e as mesmas dimensões, exceto por sua altura, h, que é apenas de 64 mm. Qual seria a carga (F) necessária para quebrar esse refratário mais fino?

6.16. Uma barra de Al_2O_3 monocristalino (precisamente com 6 mm de diâmetro × 50 mm de extensão) é usada para pequenas amostras em um

dilatômetro de alta precisão (um dispositivo de medição de comprimento). Calcule as dimensões resultantes da barra se o cristal estiver sujeito a uma carga de compressão axial de 25 kN.

6.17. Uma fibra de vidro recém-estirada (diâmetro de 100 μm) se quebra sob uma carga de tração de 40 N. Após subseqüente manuseio, uma fibra semelhante se quebra sob uma carga de tração de 0,15 N. Supondo que a primeira fibra fosse livre de defeitos e que a segunda fibra quebrasse devido a uma trinca superficial atomicamente afiada, calcule a extensão dessa trinca.

6.18. Um programa de ensaio não-destrutivo pode garantir que determinada fibra de vidro com diâmetro de 80 μm não terá trincas superficiais maiores que 5 μm. Dado que a resistência teórica da fibra é de 5 GPa, o que você pode dizer sobre a resistência à quebra esperada para essa fibra?

6.19. Os dados a seguir são coletados em um ensaio de flexão de um poliéster a ser usado no acabamento exterior de um automóvel:

Geometria da peça em teste:
6 mm × 15 mm × 50 mm,

Distância entre suportes = L = 60 mm,

e

Inclinação inicial da curva deflexão-carga
= 538 x 10^3 N/m.

Calcule o módulo de flexão desse polímero de engenharia.

6.20. Os dados a seguir são coletados em um ensaio de flexão de um poliéster a ser usado na fabricação de móveis moldados de escritório:

Geometria da peça em teste:
10 mm × 30 mm × 100 mm,

Distância entre os suportes = L = 50 mm,

e

Carga na fratura = 6.000 N.

Calcule a resistência à flexão desse polímero de engenharia.

6.21. A Figura 6.17 ilustra o efeito da umidade sobre o comportamento da deformação em função da tensão para um náilon 66. Além disso, é mostrada a distinção entre o comportamento sob tração e o compressivo. Aproximando os dados entre 0 e 20 MPa por uma linha reta, calcule **(a)** o módulo elástico inicial na condição de tração e **(b)** o modulo elástico inicial sob compressão para o náilon a 60% de umidade relativa.

6.22. Um disco de acetal com exatamente 5 mm de espessura por 25 mm de diâmetro é usado como tampa em um dispositivo de carregamento mecânico. Se uma carga de 20 kN for aplicada ao disco, calcule as dimensões resultantes.

Seção 6.2 • Deformação elástica

6.23. O módulo de elasticidade máximo para um cristal de cobre é 195 GPa. Qual tensão de tração é exigida ao longo da direção cristalográfica correspondente a fim de aumentar a distância de separação interatômica por 0,05%?

6.24. Repita o Problema 6.23 para a direção cristalográfica correspondente ao módulo de elasticidade mínimo para o cobre, que é 70 GPa.

6.25. Uma expressão para a energia de ligação van der Waals em uma função da distância interatômica é dada no Exemplo de Problema 2.13. Derive uma expressão para a inclinação da curva de força na distância de equilíbrio, a_0. (Como vemos na Figura 6.18, essa inclinação está diretamente relacionada com o módulo elástico do argônio sólido, que existe em temperaturas criogênicas.)

6.26. Usando o resultado do Problema 6.25 e os dados do Exemplo de Problema 2.13, calcule o valor da inclinação da curva de força na distância de equilíbrio, a_0, para o argônio sólido. (Observe que as unidades serão N/m em vez de MPa, por estarmos lidando com a inclinação da curva de força *versus* alongamento, em vez da curva de tensão *versus* deformação.)

Seção 6.3 • Deformação plástica

6.27. Um grão cristalino de alumínio em uma placa metálica está situado de modo que uma carga de tração está orientada ao longo da direção [111] do cristal. Se a tensão aplicada for 0,5 MPa (72,5 psi), qual será a tensão de cisalhamento resolvida, τ, ao longo da direção [101] dentro do plano $(11\bar{1})$? (Revise os comentários no Problema 3.35.)

6.28. No Problema 6.27, que tensão de tração é necessária para produzir uma tensão de cisalhamento resolvida crítica, τ_c, de 0,242 MPa?

6.29. Um grão cristalino de ferro em uma placa metálica está situado de modo que uma carga de tração é orientada ao longo da direção do cris-

tal [110]. Se a tensão aplicada for de 50 MPa ($7,25 \times 10^3$ psi), qual será a tensão de cisalhamento resolvida, τ, ao longo da direção $[11\bar{1}]$ dentro do plano (101)? (Reveja os comentários no Problema 3.35.)

6.30. No Problema 6.29, que tensão de tração é necessária para produzir uma tensão de cisalhamento resolvida crítica, τ_c, de 31,1 MPa?

•6.31. Considere os sistemas de escorregamento para o alumínio mostrado na Figura 6.24. Para uma tensão de tração aplicada na direção [111], que sistema(s) de escorregamento seria(m) mais provável(is) de existir?

•6.32. A Figura 6.24 lista os sistemas de escorregamento para um metal cfc e um metal hc. Para cada caso, essa lista representa todas as combinações únicas de planos compactos e direções compactas (contidas dentro dos planos compactos). Faça uma lista semelhante para os 12 sistemas de escorregamento na estrutura ccc (veja a Tabela 6.9). [Algumas dicas importantes: será útil verificar primeiro a lista para o metal cfc. Observe que cada sistema de escorregamento envolve um plano $(h_1k_1l_1)$ e uma direção $[h_2k_2l_2]$ cujos índices apontam um produto escalar nulo (ou seja, $h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2 = 0$). Além disso, nem todos os membros da família de planos $\{hkl\}$ são listados. Como uma tensão envolve a aplicação de força simultânea em duas direções antiparalelas, somente os planos não-paralelos precisam ser listados. De modo semelhante, as direções cristalinas antiparalelas são redundantes. Você poderá rever os problemas de 3.35 a 3.37.]

6.33. Esboce o arranjo atômico e as orientações do vetor de Burgers no plano de escorregamento de um metal ccc. (Observe a área sombreada da Tabela 6.9.)

6.34. Esboce o arranjo atômico e as orientações do vetor de Burgers no plano de escorregamento de um metal cfc. (Observe a área sombreada da Tabela 6.9.)

6.35. Esboce o arranjo atômico e as orientações do vetor de Burgers no plano de escorregamento de um metal hc. (Observe a área sombreada da Tabela 6.9.)

•6.36. Em alguns metais ccc, um sistema de escorregamento alternativo atua, a saber, o $\{211\}\langle\bar{1}11\rangle$. Esse sistema tem o mesmo vetor de Burgers, mas um plano de escorregamento de menor densidade, em comparação com o sistema de escorregamento na Tabela 6.9. Esboce a geometria de célula unitária para esse sistema de escorregamento da maneira usada na Tabela 6.9.

•6.37. Identifique os 12 sistemas de escorregamento individuais para o sistema alternativo dado para metais ccc no Problema 6.36. (Lembre-se dos comentários no Problema 6.32.)

•6.38. Esboce o arranjo atômico e a orientação do vetor de Burgers em um plano de escorregamento (211) de um metal ccc. (Observe os problemas 6.36 e 6.37.)

Seção 6.4 • Dureza

6.39. Você recebe uma liga desconhecida com um BHN medido de 100. Não tendo mais informações além dos dados da Figura 6.28a, estime o limite de resistência à tração da liga. (Expresse sua resposta na forma $x \pm y$.)

6.40. Mostre que os dados da Figura 6.28b são coerentes com o gráfico da Figura 6.28a.

P 6.41. Um ferro dúctil (65–45–12, recozido) deve ser usado em um vaso de pressão esférico. A liga específica obtida para o vaso tem um BHN de 200. As especificações de projeto para o vaso incluem um raio externo esférico de 0,30 m, espessura de parede de 20 mm e um fator de segurança de 2. Usando as informações da Figura 6.28 e do Problema 6.9, calcule a pressão operacional máxima, p, para esse projeto de vaso.

P 6.42. Repita o Problema 6.41 para outro ferro dúctil (qualidade 120–90–02, resfriado rapidamente em óleo) com um BHN de 280.

6.43. As expressões simples para os números de dureza Rockwell na Tabela 6.10 envolvem a penetração, t, expressa em milímetros. Determinado aço com um BHN de 235 também é medido por um ensaio de dureza Rockwell. Usando uma esfera de aço de $\frac{1}{16}$ pol. de diâmetro e uma carga de 100 kg, descobre-se que a penetração t é de 0,062 mm. Qual é o número de dureza Rockwell?

6.44. Um ensaio de dureza Rockwell é feito no aço considerado no Problema 6.43. Usando um cone de diamante sob uma carga de 150 kg, uma indentação t de 0,157 mm é encontrada. Qual é o valor alternativo da dureza Rockwell resultante?

6.45. Você precisa medir não-destrutivamente o limite de escoamento e o limite de resistência à tração de um elemento estrutural de ferro fundido 65–45–12 recozido. Felizmente, uma pequena in-

dentação para medida de dureza nesse projeto estrutural não prejudicará sua utilidade futura, que é uma definição funcional de *não-destrutivo*. Uma esfera de carbeto de tungstênio com 10 mm de diâmetro cria uma impressão de 4,26 mm de diâmetro sob uma carga de 3.000 kg. Quais são os limites de escoamento e de resistência à tração?

6.46. Assim como no Problema 6.45, calcule os limites de escoamento e resistência à tração para o caso de uma impressão de 4,48 mm de diâmetro sob condições idênticas.

6.47. O material de implante ortopédico Ti–6Al–4V, apresentado no Problema 6.7, gera uma impressão de 3,27 mm de diâmetro quando uma esfera de carbeto de tungstênio com 10 mm de diâmetro é pressionada contra sua superfície com uma carga de 3.000 kg. Qual é o BHN dessa liga?

6.48. Na Seção 6.4, uma correlação útil entre dureza e limite de resistência à tração foi demonstrada para ligas metálicas. Desenhe a dureza em função do limite de resistência à tração para os dados fornecidos na Tabela 6.12 e comente se uma tendência semelhante é observada para esses polímeros termoplásticos comuns. (Você pode comparar esse gráfico com o mostrado na Figura 6.28a.)

Seção 6.5 • Fluência e relaxamento de tensão

6.49. Uma liga é avaliada para potencial deformação por fluência em um experimento de laboratório a curto prazo. A taxa de fluência ($\dot{\epsilon}$) é de 1% por hora a 800 °C e 5,5 *x* 10^{-2} % por hora a 700 °C. **(a)** Calcule a energia de ativação para a fluência nessa faixa de temperatura. **(b)** Estime a taxa de fluência a ser esperada a uma temperatura de serviço de 500 °C. **(c)** Que suposição importante apóia a validade da sua resposta na parte (b)?

6.50. O inverso do tempo para a reação (t_R^{-1}) pode ser usado para aproximar uma taxa e, conseqüentemente, pode ser estimado usando a expressão de Arrhenius (Equação 6.16). O mesmo acontece para o tempo para ruptura por fluência, conforme definido na Figura 6.35. Se o tempo para ruptura de determinada superliga é de 2.000 h a 650 °C e 50 h a 700 °C, calcule a energia de ativação para o mecanismo de fluência.

6.51. Estime o tempo para ruptura a 750 °C para a superliga do Problema 6.50.

•6.52. A Figura 6.33 indica a dependência da fluência com a tensão (σ) e a temperatura (T). Para muitas ligas, essa dependência pode ser expressa em uma forma modificada da equação de Arrhenius,

$$\dot{\epsilon} = C_1 \sigma^n e^{-Q/RT},$$

onde $\dot{\epsilon}$ é a taxa de fluência em estado estacionário, C_1 é uma constante e n é uma constante que normalmente varia entre 3 e 8. O termo exponencial ($e^{-Q/RT}$) é o mesmo que em outras expressões de Arrhenius (veja a Equação 6.16). O produto de $C_1\sigma^n$ é um termo independente de temperatura, igual à constante pré-exponencial, C, na Equação 6.16. A presença do termo σ^n dá o nome da *lei de potência para a fluência* a essa expressão. Dada a relação da lei de potência para a fluência com Q = 250 kJ/mol e n = 4, calcule que aumento percentual na tensão será necessário para produzir o mesmo aumento em $\dot{\epsilon}$ que um aumento de 10 °C na temperatura, de 1.000 para 1.010 °C.

6.53. Usando a Tabela 6.13, calcule o tempo de vida de **(a)** um refratário de MgO fundido por suspensão a 1.300 °C e 12,4 MPa se 1% da deformação total for permitido. **(b)** Repita o cálculo para um refratário de MgO pressurizado hidrostaticamente. **(c)** Comente o efeito do processamento sobre o desempenho relativo desses dois refratários.

6.54. Suponha que a energia de ativação para a fluência do Al_2O_3 seja 425 kJ/mol. **(a)** Preveja a taxa de fluência, $\dot{\epsilon}$, para o Al_2O_3 a 1.000 °C e 1.800 psi de tensão aplicada. (Veja na Tabela 6.13 os dados a 1.300 °C e 1.800 psi.) **(b)** Calcule o tempo de vida de um tubo de forno de Al_2O_3 a 1.000 °C e 1.800 psi se 1% da deformação total for permitido.

6.55. No Problema 6.52, a lei de potência para a fluência foi apresentada, na qual

$$\dot{\epsilon} = c_1 \sigma^n e^{-Q/RT}.$$

(a) Para um valor de n = 4, calcule a taxa de fluência, $\dot{\epsilon}$, para o Al_2O_3 a 1.300 °C e 900 psi. **(b)** Calcule o tempo de vida de um tubo de forno de Al_2O_3 a 1.300 °C e 900 psi se 1% da deformação total for permitido.

•6.56. **(a)** O gráfico de fluência na Figura 6.37 indica uma 'faixa' geral de dados variando aproximadamente entre as duas linhas paralelas. Calcule uma energia de ativação geral para a fluência de cerâmicas de óxido usando a inclinação indicada por essas linhas paralelas. **(b)** Estime a incerteza na resposta da parte (a) considerando as inclinações máxima e mínima dentro da faixa de temperaturas de 1.400 e 2.200 °C.

6.57. A tensão sobre um disco de borracha relaxa de 0,75 para 0.5 MPa em 100 dias. **(a)** Qual é o tempo de relaxamento, τ, para esse material? **(b)**

Qual será a tensão no disco após (i) 50 dias, (ii) 200 dias, ou (iii) 365 dias? (Considere que o tempo = 0 corresponde ao de tensão de 0,75 MPa.)

6.58. Aumentar a temperatura de 20 para 30 °C diminui o tempo de relaxamento para uma fibra polimérica de 3 para 2 dias. Determine a energia de ativação para o relaxamento.

6.59. Com os dados do Problema 6.58, calcule o tempo de relaxamento esperado a 40 °C.

6.60. Um vaso de pressão esférico é feito de náilon 66 e será usado a 60 °C e 50% de umidade relativa. As dimensões do vaso são de 50 mm de raio externo e 2 mm de espessura de parede. **(a)** Que pressão interna é necessária para produzir uma tensão na parede do vaso de 6,9 MPa (1.000 psi)? (A tensão na parede do vaso é

$$\sigma = \frac{pr}{2t},$$

onde p é a pressão interna, r é o raio externo da esfera e t é a espessura da parede.) **(b)** Calcule a circunferência da esfera após 10.000 h nessa pressão. (Observe a Figura 6.38.)

Seção 6.6 • Deformação viscoelástica

6.61. Um vidro de borossilicato usado para holofotes selados tem um ponto de recozimento de 544 °C e um ponto de amolecimento de 780 °C. Calcule **(a)** a energia de ativação para a deformação viscosa nesse vidro, **(b)** sua faixa de trabalho e **(c)** sua faixa de fusão.

6.62. Os dados de viscosidade a seguir estão disponíveis para um vidro de borossilicato usado para selos a vácuo:

***T* (°C)**	**η (estável)**
700	$4{,}0 \times 10^7$
1.080	$1{,}0 \times 10^4$

Determine as temperaturas em que esse vidro deverá ser **(a)** fundido e **(b)** recozido.

P **6.63**. Para o vidro de selagem a vácuo descrito no Problema 6.62, considere que você tradicionalmente recozeu o produto na viscosidade de 10^{13} poise. Após uma análise de custo–benefício, você observa que é mais econômico recozer por um tempo maior em uma temperatura mais baixa. Se você decidir recozer em uma viscosidade de $10^{13,4}$ poise, em quantos graus (°C) seu operador de forno de recozimento deverá reduzir a temperatura do forno?

P **6.64**. Você deverá ajudar no projeto de um forno de manufatura para uma nova lente de vidro óptica. Sabendo que ela tem um ponto de recozimento de 460 °C e um ponto de amolecimento de 647 °C, calcule a faixa de temperatura em que o produto deverá ser moldado (ou seja, a faixa de trabalho).

Capítulo 7 Comportamento térmico

Refratários são cerâmicas resistentes a altas temperaturas, usadas em aplicações como fundição de metal. Os refratários mais eficazes têm valores baixos de expansão térmica e condutividade térmica. (Cortesia da R. T. Vanderbilt Company, Inc.)

No capítulo anterior, analisamos uma faixa de propriedades que definem o comportamento mecânico dos materiais. De modo semelhante, agora veremos diversas propriedades que definem o comportamento térmico dos materiais, indicando como eles respondem à aplicação do calor.

Tanto a *capacidade térmica* quanto o *calor específico* indicam a capacidade de um material absorver calor de seus arredores. A energia transferida ao material a partir da fonte de calor externa produz um aumento na vibração térmica dos átomos no material. A maioria dos materiais aumenta ligeiramente de tamanho enquanto é aquecida. Essa *expansão térmica* é resultado direto da maior distância de separação entre os centros de átomos adjacentes à medida que a vibração térmica dos átomos individuais aumenta com a elevação da temperatura.

Ao descrever o fluxo de calor através de um material, a *condutividade térmica* é a constante de proporcionalidade entre a taxa de fluxo de calor e o gradiente de temperatura, exatamente análoga à difusividade, definida no Capítulo 5 como a constante de proporcionalidade entre a taxa de fluxo de massa e o gradiente de concentração.

Pode haver conseqüências mecânicas a partir do fluxo de calor nos materiais. O *choque térmico* refere-se à fratura de um material devido a uma mudança de temperatura, normalmente um resfriamento repentino.

7.1 Capacidade térmica

Quando um material absorve calor de seu ambiente, sua temperatura sobe. Essa observação comum pode ser quantificada com uma propriedade fundamental dos materiais, a **capacidade térmica**, C, definida como a quantidade de calor exigida para elevar sua temperatura em 1 K (= 1 °C), onde

$$C = \frac{Q}{\Delta T}, \tag{7.1}$$

com Q sendo a quantidade de calor que produz uma mudança de temperatura ΔT. É importante observar que, para mudanças de temperatura graduais, a magnitude de ΔT é a mesma nas escalas de temperatura Kelvin (K) ou Celsius (°C).

A magnitude de C dependerá da quantidade de material. A capacidade térmica normalmente é especificada para uma base de 1 átomo-grama (para elementos) ou 1 mol (para compostos) em unidades de J/átomo-g·K ou J/mol·K. Uma alternativa comum é o **calor específico** usando uma base unitária de massa, como J/kg·K. Com o calor e a massa, o calor específico é designado por letras minúsculas:

$$c = \frac{q}{m\Delta T}. \tag{7.2}$$

Existem duas maneiras comuns de medir a capacidade térmica (ou calor específico). Uma é mantendo-se o volume constante, $C_v(c_v)$, e a outra é mantendo-se a pressão constante, $C_p(c_p)$. A magnitude de C_p sempre é maior que C_v, mas a diferença é pequena para a maioria dos sólidos em temperatura ambiente ou abaixo dela. Como geralmente usamos quantidades expressas em massa dos materiais da engenharia sob uma pressão atmosférica fixa, normalmente usaremos dados de c_p neste livro. Esses valores de calor específico para uma variedade de materiais da engenharia são dados na Tabela 7.1.

Estudos fundamentais do relacionamento entre as vibrações atômicas e a capacidade térmica no início do século XX levaram à descoberta de que, em temperaturas muito baixas, C_v aumenta bruscamente de zero em 0 K, segundo a expressão

$$C_v = AT^3, \tag{7.3}$$

onde A é uma constante independente de temperatura. Além disso, observou-se que acima de uma **temperatura de Debye*** (θ_D), o valor de C_v se estabilizava em aproximadamente $3R$, onde R é a constante universal dos gases. (Assim como na Seção 5.1, vemos que R é uma constante fundamental, igualmente importante para o estado sólido, embora contenha o rótulo *constante dos gases* devido à sua presença na lei dos gases ideais.) A Figura 7.1 resume como Cv tende a um valor assintótico de $3R$ acima de θ_D. Como θ_D está abaixo da temperatura ambiente para muitos sólidos e $C_p \approx C_v$, temos uma regra prática útil para o valor da capacidade térmica de muitos materiais da engenharia.

Finalmente, pode-se observar que existem outros mecanismos de absorção de energia além das vibrações atômicas que podem contribuir para a magnitude da capacidade térmica. Alguns exemplos são a absorção de energia por elétrons livres nos metais e o desarranjo dos spins eletrônicos nos materiais ferromagnéticos (discutido no Capítulo 18). De modo geral, entretanto, o comportamento resumido na Figura 7.1 e na Tabela 7.1 será adequado para a maioria dos materiais da engenharia nas aplicações comuns.

Tabela 7.1 Valores de calor específico para diversos materiais

Material	c_p [J/kg·K]
Metais[a]	
Alumínio	900
Cobre	385
Ouro	129
Ferro (α)	444
Chumbo	159
Níquel	444
Prata	237
Titânio	523
Tungstênio	133
Cerâmicas[a,b]	
Al_2O_3	160
MgO	457
SiC	344
Carbono (diamante)	519
Carbono (grafite)	711
Polímeros[a]	
Náilon 66	1260–2090
Fenólico	1460–1670
Polietileno (alta densidade)	1920–2300
Polipropileno	1880
Politetrafluoretileno (PTFE)	1050

Fonte: Dados de [a]J. F. Shackelford e W. Alexander, *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3. ed., Flórida: CRC Press, 2001, e [b] W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.

EXEMPLO DE PROBLEMA 7.1

Mostre que a regra prática de que a capacidade térmica de um sólido é aproximadamente $3R$ é coerente com o valor de calor específico para o alumínio na Tabela 7.1.

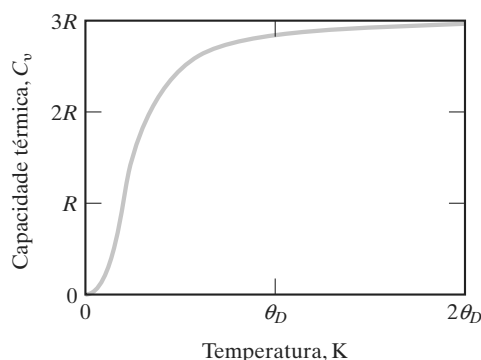



Figura 7.1 A dependência com a temperatura da capacidade térmica a volume constante, C_v. A magnitude de C_v aumenta bruscamente para temperaturas próximas a 0 K, e acima da temperatura de Debye (θ_D) tende a um valor igual a aproximadamente $3R$.

* Peter Joseph Wilhelm Debye (1884–1966), físico e químico américo-holandês, desenvolveu os resultados exibidos na Figura 7.1 como um refinamento da teoria de Einstein dos calores específicos, incorporando a teoria quântica recém-desenvolvida e as constantes elásticas do material. Debye contribuiu bastante para os campos da física e química, incluindo o trabalho pioneiro sobre difração de raios X dos materiais granulados, ajudando assim a estabelecer a base para os dados da Seção 3.7, com von Laue e os Braggs.

SOLUÇÃO

Pelo Apêndice 3, temos

$$3R = 3(8{,}314 \text{ J/mol·K})$$
$$= 24{,}94 \text{ J/mol·K}.$$

Pelo Apêndice 1, vemos que, para o alumínio, existem 26,98 g por átomo-g, que corresponde, para esse sólido elementar, a um mol. Então,

$$3R = (24{,}94 \text{ J/mol·K})(1 \text{ mol}/26{,}98 \text{ g})(1.000 \text{ g/kg})$$
$$= 924 \text{ J/kg·K},$$

que é um valor bem próximo do valor de 900 J/kg·K na Tabela 7.1.

PROBLEMA PRÁTICO 7.1

Mostre que uma capacidade térmica de $3R$ é uma aproximação razoável do calor específico do cobre dado na Tabela 7.1. (Veja o Exemplo de Problema 7.1.)

7.2 Expansão térmica

Um aumento na temperatura leva a uma vibração térmica maior dos átomos em um material e um aumento na distância de separação média dos átomos adjacentes (Figura 7.2). Normalmente, a dimensão total do material em determinada direção, L, aumenta com a elevação da temperatura, T. Essa relação é refletida pelo **coeficiente linear de expansão térmica**, α, dado por

$$\alpha = \frac{dL}{LdT}, \tag{7.4}$$

com α tendo unidades de mm/(mm · ºC). Os dados de expansão térmica para diversos materiais são dados na Tabela 7.2.

Observe que os coeficientes de expansão térmica das cerâmicas e vidros geralmente são menores que os dos metais, que, por sua vez, são menores que os dos polímeros. As diferenças estão relacionadas com a forma assimétrica do poço de energia na Figura 7.2. As cerâmicas e os vidros geralmente possuem poços mais profundos (ou seja, energias de ligação mais altas) associados às suas ligações iônica e covalente. O resultado é um poço de energia mais simétrico, com aumento relativamente menor na separação interatômica com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 7.2b.

O módulo elástico está diretamente relacionado à derivada da curva da energia de ligação perto do fundo do poço (Figura 6.18), e segue-se que, quanto mais profundo o poço de energia, maior o valor dessa derivada e, portanto, maior o módulo elástico. Além do mais, a ligação mais forte associada aos poços de energia mais profundos corresponde a pontos de fusão mais altos. Essas diversas correlações úteis com a energia de ligação são resumidas na Tabela 7.3.

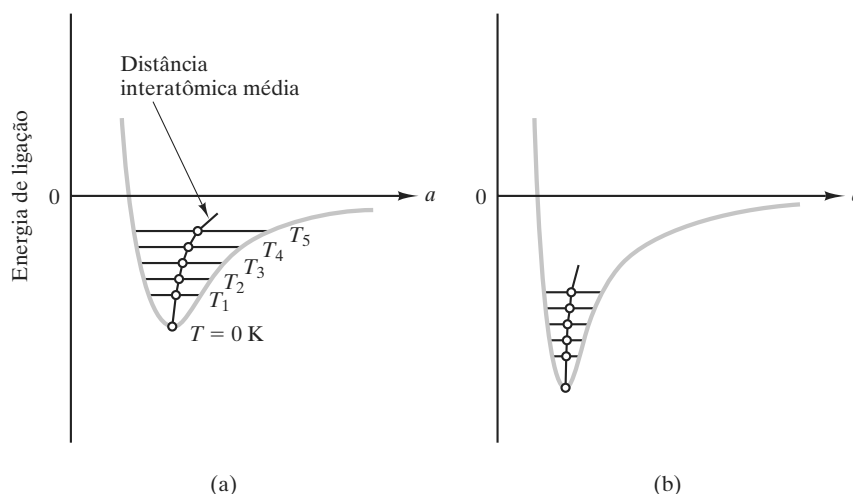



Figura 7.2 Gráfico da energia de ligação atômica em função da distância interatômica para (a) um sólido com ligação fraca e (b) um sólido fortemente ligado. A expansão térmica é o resultado de uma distância interatômica maior com o aumento da temperatura. O efeito (representado pelo coeficiente de expansão térmica na Equação 7.4) é maior para o poço de energia mais assimétrico do sólido ligado mais fracamente. Como vemos na Tabela 7.3, o ponto de fusão e o módulo elástico aumentam com a energia de ligação.

Tabela 7.2 Valores de coeficiente linear de expansão térmica para diversos materiais

	α [mm/(mm.ºC)x10⁶]		
Material	**Temperatura = 27 ºC (300 K)**	**527 ºC (800 K)**	**0–1.000 ºC**
Metais[a]			
Alumínio	23,2	33,8	
Cobre	16,8	20,0	
Ouro	14,1	16,5	
Níquel	12,7	16,8	
Prata	19,2	23,4	
Tungstênio	4,5	4,8	
Cerâmicas e vidros[a,b]			
Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)			5,3
Porcelana			6,0
Tijolo refratário de argila			5,5
Al_2O_3			8,8
Espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$)			7,6
MgO			13,5
UO_2			10,0
ZrO_2 (estabilizado)			10,0
SiC			4,7
Vidro de sílica			0,5
Vidro de sílica de cal de soda			9,0
Polímeros[a]			
Náilon 66	30–31		
Fenólico	30–45		
Polietileno (alta densidade)	149–301		
Polipropileno	68–104		
Politetrafluoretileno (PTFE)	99		

Fonte: Dados de [a] J. F. Shackelford e W. Alexander, *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3. ed. Flórida: CRC Press, 2001, e [b] W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.

O próprio coeficiente de expansão térmica é uma função da temperatura. A Figura 7.3 mostra um gráfico contendo a variação no coeficiente linear da expansão térmica de alguns materiais cerâmicos em uma grande faixa de temperaturas.

Conforme discutiremos no Capítulo 12, os cristalitos de β-eucriptita são uma parte importante da microestrutura de algumas cerâmicas vítreas. A β-eucriptita ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) tem um coeficiente *negativo* de expansão térmica, que ajuda a dar ao material como um todo um coeficiente de expansão térmica baixo e, portanto, excelente resistência a choques térmicos, um problema discutido na Seção 7.4. Em casos excepcionais, como a β-eucriptita, a arquitetura atômica total 'relaxa' como um acordeão quando a temperatura aumenta.

Tabela 7.3 Correlação entre a energia de ligação e as propriedades dos materiais

Sólidos fracamente ligados	Sólidos fortemente ligados
Baixo ponto de fusão	Alto ponto de fusão
Baixo módulo elástico	Alto módulo elástico
Alto coeficiente de expansão térmica	Baixo coeficiente de expansão térmica

EXEMPLO DE PROBLEMA 7.2

Um forno de Al_2O_3 com 0,1 m de extensão é aquecido a partir da temperatura ambiente (25 ºC) até 1.000 ºC. Considerando que o tubo não é mecanicamente restringido, calcule o aumento do comprimento produzido por esse aquecimento.

SOLUÇÃO

Modificando a Equação 7.4,

$$dL = \alpha L\, dT.$$

Podemos assumir a expansão térmica linear usando o coeficiente de expansão térmica geral para essa faixa de temperatura, dada na Tabela 7.2. Então,

$$\begin{aligned}\Delta L &= \alpha L_0 \Delta T \\ &= [8{,}8 \times 10^{-6}\ \text{mm/(mm} \cdot {}^\circ\text{C)}](0{,}1\ \text{m})(1.000 - 25)^\circ\text{C} \\ &= 0{,}858 \times 10^{-3}\ \text{m} \\ &= 0{,}858\ \text{mm}.\end{aligned}$$

Tabela 7.4 Valores de condutividade térmica para diversos materiais

	k [J/(s ·m ·K)]			
Material	**Temperatura = 27 °C (300 K)**	**100 °C**	**527 °C (800 K)**	**1.000 °C**
Metais[a]				
Alumínio	237		220	
Cobre	398		371	
Ouro	315		292	
Ferro	80		43	
Níquel	91		67	
Prata	427		389	
Titânio	22		20	
Tungstênio	178		128	
Cerâmicas e vidros[a,b]				
Mulita ($3Al_2O_3·2SiO_2$)		5,9		3,8
Porcelana		1,7		1,9
Tijolo refratário de argila		1,1		1,5
Al_2O_3		30,0		6,3
Espinélio ($MgO·Al_2O_3$)		15,0		5,9
MgO		38,0		7,1
ZrO_2 (estabilizado)		2,0		2,3
TiC		25,0		5,9
Vidro de sílica		2,0		2,5
Vidro de sílica de cal de soda		1,7		—
Polímeros[a]				
Náilon 66	2,9			
Fenólico	0,17–0,52			
Polietileno (alta densidade)	0,33			
Polipropileno	2,1–2,4			
Politetrafluoretileno (PTFE)	0,24			

Fonte: Dados de [a] J. F. Shackelford e W. Alexander, *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3. ed., Flórida: CRC Press, 2001 e [b] W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.

PROBLEMA PRÁTICO 7.2

Um tubo de forno de mulita com 0,1 m de extensão é aquecido desde a temperatura ambiente (25 ºC) até 1.000 ºC. Supondo que o tubo não seja mecanicamente restrito, calcule o aumento de comprimento produzido por esse aquecimento. (Veja o Exemplo de Problema 7.2.)

7.3 Condutividade térmica

A matemática para a condução de calor nos sólidos é semelhante à da difusão (veja a Seção 5.3). O correspondente à difusividade, D, é a **condutividade térmica**, k, que é definida pela **lei de Fourier***,

$$k = -\frac{dQ/dt}{A(dT/dx)}, \qquad (7.5)$$

onde dQ/dt é a taxa de transferência de calor através de uma área, A, devido a um gradiente de temperatura dT/dx. A Figura 7.4 relaciona os diversos termos da Equação 7.5 e deve ser comparada com a ilustração da primeira lei de Fick na Figura 5.9. As unidades para k são J/(s ·m ·K). Para a condução de calor em estado estacionário através de um bloco plano, as diferenciais da Equação 7.5 se tornam valores médios:

$$k = -\frac{\Delta Q/\Delta t}{A(\Delta T/\Delta x)}. \qquad (7.6)$$

A Equação 7.6 é apropriada para descrever o fluxo de calor através de paredes refratárias em fornos de alta temperatura.

* Jean Baptiste Joseph Fourier (1768–1830), matemático francês, deixou alguns dos conceitos mais úteis em matemática aplicada. Sua demonstração de que formas de onda complexas podem ser descritas como uma série de funções trigonométricas lhe conferiu, pela primeira vez, um lugar de destaque (e o título de 'barão', conferido por Napoleão). Em 1822, foi publicado seu trabalho principal sobre fluxo de calor, *Analytical Theory of Heat* (teoria analítica do calor).

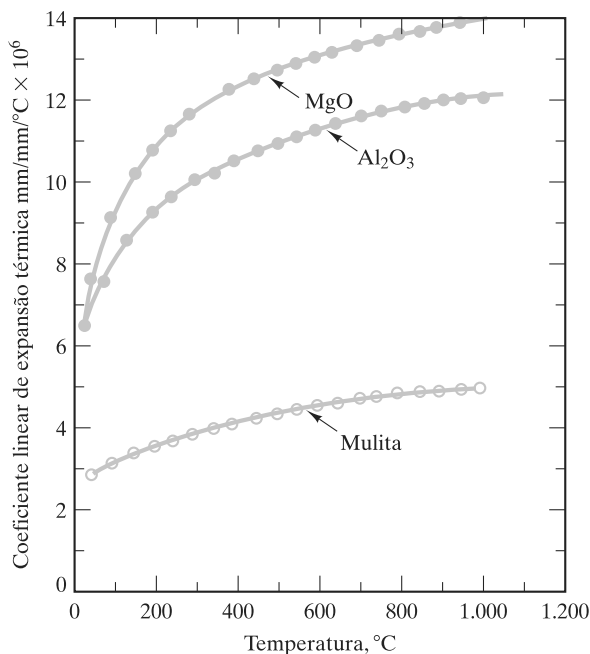



Figura 7.3 Coeficiente linear de expansão térmica em função da temperatura para três óxidos cerâmicos (mulita = $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

$$k = -\frac{(dQ/dt)}{A(dT/dx)}$$

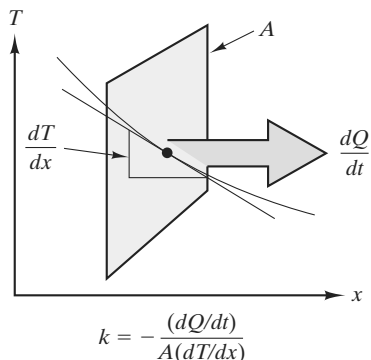



Figura 7.4 A transferência de calor é definida pela lei de Fourier (Equação 7.5).

Figura 7.5 Condutividade térmica de várias cerâmicas em um intervalo de temperaturas. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

Dados de condutividade térmica são mostrados na Tabela 7.4. Assim como o coeficiente de expansão térmica, a condutividade térmica é uma função da temperatura. Um gráfico da condutividade térmica para diversos materiais cerâmicos comuns em uma faixa larga de temperaturas aparece na Figura 7.5.

A condução de calor nos materiais da engenharia envolve dois mecanismos principais: vibrações atômicas e a condução por elétrons livres. Para os condutores elétricos ruins, como cerâmicas e polímeros, a energia térmica é transportada, principalmente, pela vibração atômica. Para metais eletricamente condutores, a energia cinética dos elétrons condutores (ou 'livres') pode fornecer uma condução térmica muito mais eficiente do que as vibrações atômicas.

No Capítulo 15, veremos com detalhes o mecanismo da condução elétrica. Uma característica geral desse mecanismo é que o elétron pode ser visto como uma onda e também como uma partícula. Para uma onda, qualquer desordem estrutural interfere no movimento da ondulação. O aumento da vibração da rede cristalina em conseqüência do aumento da temperatura geralmente resulta em uma diminuição na condutividade térmica. De modo semelhante, a desordem estrutural criada pelas impurezas químicas resulta em uma diminuição semelhante na condutividade térmica. Como conseqüência, ligas metálicas tendem a ter condutividades térmicas menores que os metais puros.

Para cerâmicas e polímeros, as vibrações atômicas são o mecanismo predominante de condutividade térmica, dado o número muito pequeno de elétrons

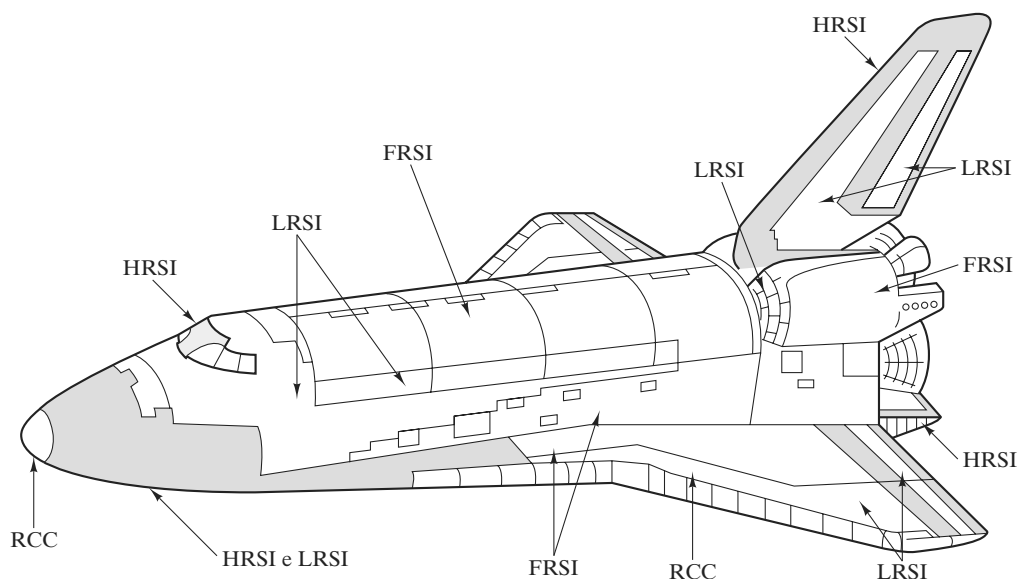
livres. Essas vibrações da rede, porém, também são do tipo ondulatório, sendo semelhantemente impedidas por desordens estruturais. Em função disso, os vidros tenderão a ter uma condutividade térmica inferior às cerâmicas cristalinas com mesma composição química. Da mesma forma, os polímeros amorfos tendem a ter uma condutividade térmica inferior aos polímeros cristalinos de composições comparáveis. Além disso, as condutividades térmicas das cerâmicas e dos polímeros diminuirão com o aumento da temperatura devido à maior desordem causada pelo maior grau de vibração atômica. Para algumas cerâmicas, a condutividade, por fim, começará a subir com um aumento maior na temperatura devido à transferência de calor por irradiação. Quantidades significativas de radiação no infravermelho podem ser transmitidas por meio das cerâmicas, que tendem a ser opticamente transparentes. Essas questões serão mais bem discutidas no Capítulo 16.

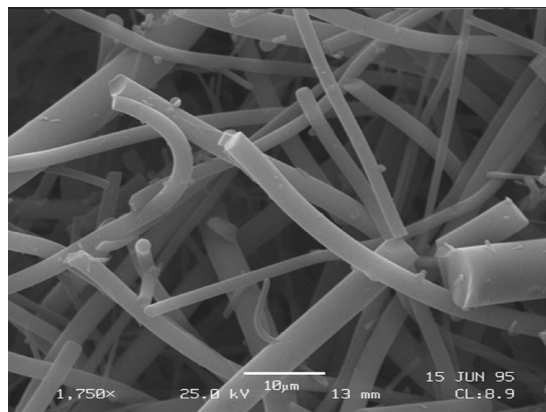
A condutividade térmica das cerâmicas e dos polímeros pode ser reduzida ainda mais pela presença de porosidade. O gás nos poros tem uma condutividade térmica muito baixa, conferindo baixa condutividade líquida à microestrutura em geral. Exemplos notáveis são a fuselagem sofisticada do ônibus espacial (discutida na caixa em destaque neste capítulo) e a xícara comum de poliestireno expandido (isopor).

O MUNDO DOS MATERIAIS

Sistema de proteção térmica para o ônibus espacial

O Sistema de Transporte Espacial (STS) da Nasa (National Aeronautics and Space Administration), mais conhecido como Ônibus Espacial, apresenta necessidades de isolamento térmico excepcionalmente exigentes. É um veículo espacial reutilizável lançado por foguetes, que transporta grande variedade de carga, desde experimentos científicos até satélites comerciais. Ao final de uma missão, a aeronave espacial reentra na atmosfera e experimenta um enorme aquecimento por atrito. O ônibus espacial, por fim, pousa de uma maneira semelhante a uma aeronave comum.

O desenvolvimento bem-sucedido de uma camada externa totalmente reutilizável para servir como sistema de proteção térmica (SPT) foi uma parte importante do projeto global do ônibus espacial. Os materiais de isolamento térmico de alto desempenho anteriormente disponíveis na indústria aeroespacial provaram ser inadequados para as especificações de projeto do ônibus espacial, pois não eram reutilizáveis ou eram muito densos. O sistema também precisa oferecer uma superfície externa aerodinamicamente suave, resistir a cargas termomecânicas severas e resistir à umidade e outros contaminantes atmosféricos entre as missões. Finalmente, o SPT precisa ser preso a uma estrutura feita de uma liga de alumínio.

Esquema da distribuição dos componentes do sistema de proteção térmica para o ônibus espacial: isolamento superficial reutilizável de feltro (FRSI), isolamento superficial reutilizável para baixa temperatura (LRSI), isolamento superficial reutilizável para alta temperatura (HRSI) e compósito de carbono-carbono reforçado (RCC). (De L. J. Korb et al. *Bull. Am. Ceram. Soc. 61*, 1189 [1981].)

Como podemos ver na figura, diversos materiais específicos foram usados para fornecer o isolamento térmico apropriado, dependendo da temperatura local máxima da fuselagem. Aproximadamente, 70% da superfície do ônibus espacial precisa se proteger contra temperaturas entre 400 °C e 1.260 °C. Para essa parte importante do SPT, são usadas placas de cerâmica. Por exemplo, na faixa de 400 °C a 650 °C, é utilizado um isolamento superficial reutilizável para baixa temperatura (LRSI). As placas de LRSI geralmente são compostas de fibras de sílica vítrea de alta pureza, com diâmetros variando entre 1 e 4 μm e comprimentos da fibra de aproximadamente 3.000 μm. Feixes dessas fibras são reunidos para formar um material altamente poroso e leve, como vemos na micrografia a seguir. Materiais cerâmicos e vítreos são inerentemente bons isoladores térmicos, e sua combinação com a porosidade extremamente alta (aproximadamente 93% do volume) da microestrutura resultante fornece valores de condutividade térmica excepcionalmente baixos. Vale a pena observar que nos referimos a essas placas como *cerâmica*, embora seu componente central geralmente seja um vidro (sílica vítrea). Isso porque o vidro normalmente é considerado um subconjunto da cerâmica e porque algumas placas utilizam fibras de aluminoborossilicato que podem se devitrificar para se tornarem uma cerâmica cristalina verdadeira.

Uma micrografia eletrônica de varredura de fibras de sílica reunidas em uma placa de cerâmica do ônibus espacial. (Cortesia de Daniel Leiser, National Aeronautics and Space Administration [Nasa].)

EXEMPLO DE PROBLEMA 7.3

Calcule a taxa de transferência de calor em estado estacionário (em J/m²·s) em uma chapa de cobre com 10 mm de espessura se houver uma queda de temperatura de 50 °C (de 50 °C para 0 °C) na chapa.

SOLUÇÃO

Modificando a Equação 7.6,

$$(\Delta Q/\Delta t)/A = -k(\Delta T/\Delta x).$$

Para essa faixa de temperatura (T média = 25 °C = 298 K), podemos usar a condutividade térmica do cobre a 300 K dada na Tabela 7.4, gerando

$$(\Delta Q/\Delta t)/A = -(398 \text{ J/s}\cdot\text{m}\cdot\text{K})([0\,°\text{C} - 50\,°\text{C}]/[10\times10^{-3}\text{ m}])$$

$$= -(398 \text{ J/s}\cdot\text{m}\cdot\text{K})(-5\times10^{-3}\ °\text{C/m}).$$

As unidades K e °C se cancelam porque estamos lidando com uma mudança gradual na temperatura, de modo que

$$(\Delta Q/\Delta t)/A = 1{,}99\times10^{6}\ \text{J/m}^2\cdot\text{s}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 7.3

Calcule a transferência de calor em estado estacionário em uma chapa de cobre de 10 mm de espessura para uma queda de temperatura de 50 °C, de 550 °C para 500 °C. (Veja o Exemplo de Problema 7.3.)

7.4 Choque térmico

O uso comum de alguns materiais inerentemente frágeis, especialmente cerâmicas e vidros, em altas temperaturas, leva-nos a um problema de engenharia especial, chamado **choque térmico**. O choque térmico pode ser definido como a fratura (parcial ou completa) do material como um resultado de uma mudança de temperatura (normalmente, um resfriamento brusco).

O mecanismo de choque térmico pode envolver tanto expansão como condutividade térmica. O choque térmico vem após essas propriedades, em uma, dentre duas maneiras. Primeiro, uma tensão de ruptura pode ser criada pela restrição da expansão térmica uniforme. Segundo, mudanças rápidas de temperatura produzem gradientes de temperatura temporários no material, dando origem a tensões residuais internas. A Figura 7.6 mostra uma ilustração simples do primeiro caso. Ela é equivalente a permitir a expansão livre seguida pela compressão mecânica da haste de volta ao seu tamanho original. Vários projetos de forno falharam pela permissão inadequada da expansão de cerâmicas refratárias durante o aquecimento. Uma consideração semelhante precisa ser dada à equivalência dos coeficientes de expansão do revestimento e do substrato para vernizes (revestimento vitrificado em cerâmicas) e esmaltes (revestimentos vitrificados em metais).

Restrição de expansão térmica

Fratura devido à tensão compressiva (σ) excessiva

= expansão livre seguida por compressão

σ

T_1 $T_2 \gg T_1$ T_1 $T_2 \gg T_1$ T_2

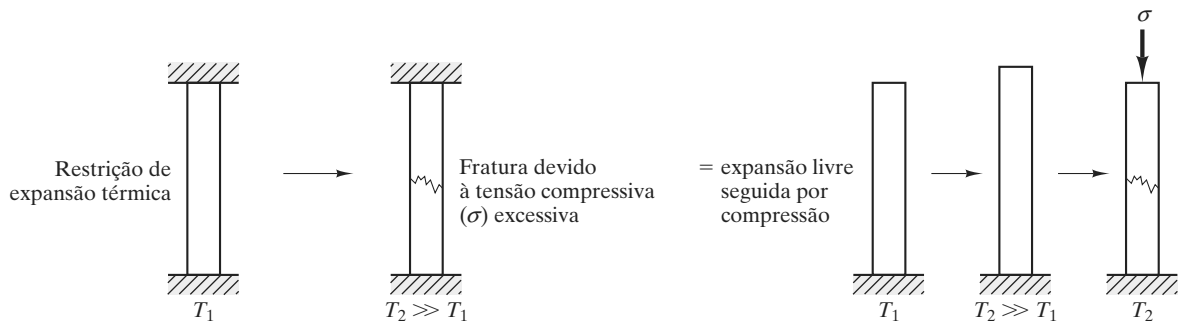



Figura 7.6 Choque térmico resultante da restrição de expansão térmica uniforme. Esse processo é equivalente à expansão livre seguida pela compressão mecânica de volta ao tamanho original.

Espessura do bloco de material

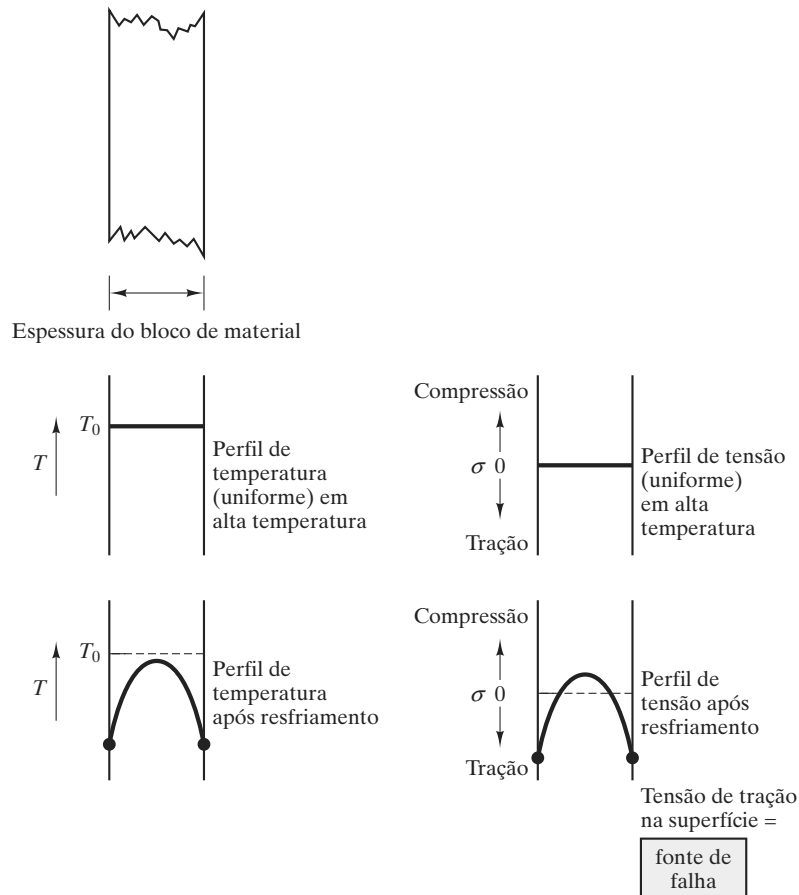



Figura 7.7 Choque térmico resultante de gradientes de temperatura criados por uma condutividade térmica finita. O resfriamento rápido produz tensões de tração na superfície.

Mesmo sem restrição externa, o choque térmico pode ocorrer em virtude de gradientes de temperatura criados por uma condutividade térmica finita. A Figura 7.7 ilustra como o resfriamento rápido da superfície de uma parede em alta temperatura é acompanhado por tensões de tração na superfície. A superfície se contrai mais do que o interior, que ainda está relativamente quente. Como resultado, a superfície 'puxa' compressivamente o interior e ela mesma é 'puxada' sob tensão. Com a presença inevitável de falhas de Griffith na superfície, essa tensão de tração na superfície cria o claro potencial para fratura frágil. A capacidade de um material suportar determinada mudança de temperatura depende de uma combinação complexa de expansão térmica, condutividade térmica, geometria geral e a fragilidade inerente a esse material. A Figura 7.8 mostra os tipos de resfriamento (quedas de temperatura) necessários para fraturar diversas cerâmicas e vidros pelo choque térmico. Nossa discussão de choque térmico tem sido independente da contribuição das transformações de fase. No Capítulo 9, veremos o efeito de uma transformação de fase sobre a falha estrutural

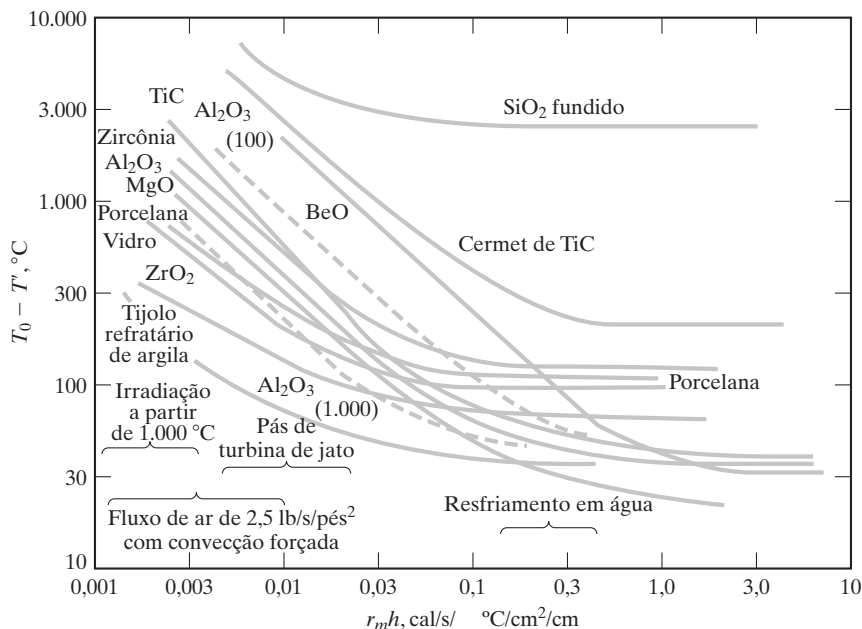



Figura 7.8 Ilustração das quedas de temperatura que produzem falha por choque térmico. A queda de temperatura necessária para produzir fratura ($T_0 - T'$) é traçada em função de um parâmetro de transferência de calor ($r_m h$). Mais importante do que os valores de $r_m h$ são as regiões correspondentes a determinados tipos de queda de temperatura (por exemplo, o resfriamento em *água* corresponde a um $r_m h$ em torno de 0,2 a 0,3). (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

da zircônia não-estabilizada (ZrO_2). Nesses casos, até mesmo mudanças de temperatura moderadas através do intervalo de transformação podem ser destrutivas. A suscetibilidade ao choque térmico também é uma limitação da zircônia parcialmente estabilizada, que inclui pequenos grãos de fase não-estabilizada.

EXEMPLO DE PROBLEMA 7.4

Considere um tubo de forno de Al_2O_3 conforme ilustrado na Figura 7.6. Calcule a tensão que seria gerada no tubo se ele fosse aquecido a 1.000 °C.

SOLUÇÃO

A Tabela 7.2 oferece o coeficiente de expansão térmica do Al_2O_3 para o intervalo

$$\alpha = 8{,}8 \times 10^{-6} \text{ mm/(mm} \cdot \text{°C)}.$$

Se considerarmos a temperatura ambiente de 25 °C, a expansão livre associada ao aquecimento até 1.000 °C será

$$\begin{aligned}\epsilon &= \alpha \Delta T \\ &= [8{,}8 \times 10^{-6} \text{ mm/(mm} \cdot \text{°C)}](1.000 - 25)\text{ °C} \\ &= 8{,}58 \times 10^{-3}.\end{aligned}$$

A tensão compressiva resultante da restrição dessa expansão é

$$\sigma = E\epsilon.$$

A Tabela 6.5 fornece um E para Al_2O_3 sinterizado como $E = 370 \times 10^3$ MPa. Então,

$$\begin{aligned}\sigma &= (370 \times 10^3 \text{ MPa})(8{,}58 \times 10^{-3}) \\ &= 3.170 \text{ MPa (compressivo)}.\end{aligned}$$

Esse valor está substancialmente acima da tensão de falha para cerâmicas de alumina (veja a Figura 6.13).

P EXEMPLO DE PROBLEMA 7.5

Os engenheiros precisam considerar a possibilidade de um acidente ocorrer no projeto de um forno de alta temperatura. Se uma tubulação de água para resfriamento se romper, causando um jato de água no tubo de um forno de Al_2O_3 a 1.000 °C, estime a queda de temperatura que fará com que o tubo do forno se quebre.

SOLUÇÃO

A Figura 7.8 contém o gráfico apropriado para o Al_2O_3 a 1.000 °C. Na faixa de $r_m h$ em torno de 0,2, uma queda de

$$T_0 - T' \simeq 50 \text{ °C}$$

causará uma falha de choque térmico.

PROBLEMA PRÁTICO 7.4

No Exemplo de Problema 7.4, a tensão em um tubo de Al_2O_3 é calculada como resultado do aquecimento restrito a 1.000 °C. Para que temperatura o tubo do forno poderia ser aquecido para ser tensionado para uma tensão compressiva aceitável (mas não necessariamente desejável) de 2.100 MPa?

PROBLEMA PRÁTICO 7.5

No Exemplo de Problema 7.5, uma queda de temperatura de aproximadamente 60 °C causada por um jato de água é considerada suficiente para fraturar um tubo de forno de Al_2O_3 originalmente a 1.000 °C. Aproximadamente, que queda de temperatura devido a um fluxo de ar de 2,5-lb/(s · pés^2) causaria uma fratura?

RESUMO

Diversas propriedades descrevem o modo como os materiais respondem à aplicação de calor. A capacidade térmica indica a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de determinada quantidade de material. O termo *calor específico* é usado quando a propriedade é determinada para uma massa unitária do material. O conhecimento fundamental do mecanismo da absorção de calor por vibrações atômicas leva a uma regra prática para estimar a capacidade térmica dos materiais em temperaturas ambiente e acima dela ($C_p \approx C_V \approx 3R$).

A vibração crescente dos átomos com o aumento da temperatura leva a separações interatômicas crescentes e, geralmente, um coeficiente positivo de expansão térmica. Uma inspeção cuidadosa da relação entre essa expansão e a curva de energia potencial da ligação atômica revela que uma ligação forte pode ser associada a baixa expansão térmica, além de alto módulo elástico e alto ponto de fusão.

A condução de calor nos materiais pode ser descrita com uma condutividade térmica, k, da mesma maneira como o transporte de massa foi descrito no Capítulo 5, usando a difusividade, D. O mecanismo de condutividade térmica nos metais é, em grande parte, associado a seus elétrons livres, enquanto o mecanismo para cerâmicas e polímeros é, geralmente, associado a vibrações atômicas. Devido à natureza ondulatória dos dois mecanismos, o aumento de temperatura e a desordem estrutural tendem a diminuir a condutividade térmica. A porosidade é especialmente eficaz na diminuição da condutividade térmica.

A fragilidade inerente às cerâmicas e aos vidros, combinada com expansões térmicas incompatíveis ou baixas condutividades térmicas, podem levar à falha mecânica pelo choque térmico. O resfriamento brusco é especialmente eficaz na criação de uma excessiva tensão de tração na superfície e subseqüente fratura.

PRINCIPAIS TERMOS

calor específico (161)
capacidade térmica (161)
choque térmico (168)
coeficiente linear de expansão térmica (163)
condutividade térmica (165)
lei de Fourier (165)
temperatura de Debye (162)

REFERÊNCIAS

Bird, RB; Stewart, WE; Lightfoot, EN. *Transport Phenomena*, 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

Chiang, Y; Birnie III, DP; Kingery, WD. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

Kubaschewski, O; Alcock, CB; Spencer, PJ. *Materials Thermochemistry*, Nova York: Oxford and Pergamon Press, 1993.

PROBLEMAS

7.1 • Capacidade térmica

7.1. Estime a quantidade de calor (em J) exigida para elevar 2 kg de **(a)** ferro α, **(b)** grafite, e **(c)** polipropileno da temperatura ambiente (25 °C) para 100 °C.

7.2. O calor específico do silício é de 702 J/kg·K. Quantos J de calor são exigidos para elevar a temperatura de um chip de silício (de volume = $6{,}25 \times 10^{-9}$ m^3) da temperatura ambiente (25 °C) para 35 °C.

7.3. Uma casa projetada para aquecimento solar passivo tem uma quantidade substancial de tijolo em seu interior para servir como absorvedor de calor. Cada tijolo pesa 2 kg e tem um calor específico de 850 J/kg·K. Quantos tijolos são necessários para absorver $5{,}0 \times 10^4$ kJ de calor para um aumento de temperatura de 10 °C?

7.4. Quantos litros de água seriam necessários para fornecer o mesmo armazenamento de calor dos tijolos do Problema 7.3? O calor específico da água é de 1,0 cal/g·K, e sua densidade é de 1,0 g/cm^3. (Observe que 1 litro = 10^3 cm^3.)

7.2 • Expansão térmica

7.5. Uma barra de níquel com 0,01 m de extensão é colocada em um forno de laboratório e aquecida da temperatura ambiente (25 °C) para 500 °C. Qual será o comprimento da barra a 500 °C? (Considere que o coeficiente de expansão térmica por esse intervalo de temperatura seja a média dos dois valores dados na Tabela 7.2.)

7.6. Repita o Problema 7.5 para o caso de uma barra de tungstênio com o mesmo comprimento aquecida sobre a mesma faixa de temperatura.

7.7. À temperatura ambiente (25 °C), um pino de tungstênio com 5,000 mm de diâmetro é muito grande para um furo com diâmetro de 4,999 mm de diâmetro em uma barra de níquel. Para que temperatura essas duas peças precisam ser aquecidas a fim de que o pino se encaixe?

7.8. A expansão térmica do alumínio é representada graficamente em função da temperatura na Figura 5.4. Meça o gráfico a 800 K e veja se o resultado confere com os dados da Tabela 7.2.

7.3 • Condutividade térmica

7.9. Calcule a taxa de perda de calor por metro quadrado através da parede refratária de argila de um forno operado a 1.000 °C. A face externa da parede do forno está a 100 °C, e a parede tem 10 cm de espessura.

7.10. Repita o Problema 7.9 para uma parede refratária com 5 cm de espessura.

7.11. Repita o Problema 7.9 para uma parede refratária de mulita com 10 cm de espessura.

7.12. Calcule a taxa de perda de calor por cm^2 através de um forro de zircônia estabilizada de um forno de laboratório para altas temperaturas operado a 1.400 °C. A face externa do forro está a 100 °C, e sua espessura é de 1 cm. (Suponha que os dados para a zircônia estabilizada na Tabela 7.4 sejam lineares com a temperatura e possam ser extrapolados para 1.400 °C.)

7.4 • Choque térmico

7.13. Qual seria a tensão desenvolvida em um tubo de forno de mulita restrito pela forma ilustrada na Figura 7.6 se ele fosse aquecido a 1.000 °C?

7.14. Repita o Problema 7.13 para a magnésia (MgO).

7.15. Repita o Problema 7.13 para o vidro de sílica.

•7.16. Um livro-texto sobre a mecânica dos materiais dá a expressão para a tensão devida à incompatibilidade de expansão térmica em um revestimento (de espessura *a*) em um substrato (de espessura *b*) a uma temperatura *T*:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu}(T_0 - T)(\alpha_c - \alpha_s)\left[1 - 3\left(\frac{a}{b}\right) + 6\left(\frac{a}{b}\right)^2\right].$$

Nessa expressão, E e ν são o módulo elástico e a razão de Poisson do revestimento, respectivamente; T_0 é a temperatura em que o revestimento é aplicado (e a tensão no revestimento é inicialmente zero) e α_c e α_s são os coeficientes de expansão térmica do revestimento e do substrato, respectivamente. Calcule a tensão na temperatura ambiente (25 °C) em uma camada fina de verniz de sílica de cal de soda aplicada a 1.000 °C em uma cerâmica de porcelana. (Considere que $E = 65 \times 10^3$ MPa e $\nu = 0{,}24$ e veja na Tabela 7.2 os dados de expansão térmica relevantes.)

•7.17. Repita o Problema 7.16 para um verniz especial de alta concentração de sílica com um coeficiente médio de expansão térmica de 3×10^{-6} °C^{-1}. (Considere $E = 72 \times 10^3$ MPa e $\nu = 0{,}24$.)

P **7.18. (a)** Um engenheiro de processamento sugere que um cadinho de SiO_2 fundido seja usado para um resfriamento rápido em água a partir de 500 °C. Você endossaria esse plano? Explique. **(b)** Outro engenheiro de processamento sugere que um cadinho de porcelana seja usado para o resfriamento rápido em água desde 500 °C. Você endossaria esse plano? Novamente, explique.

P **7.19.** No projeto de um lacre de motor de automóvel feito de zircônia estabilizada, um engenheiro precisa considerar a possibilidade de o lacre estar sujeito a um jato repentino de óleo refrigerante correspondente a um parâmetro de transferência de calor ($r_m h$) de 0,1 (veja a Figura 7.8). Uma queda de temperatura de 30 °C fraturará esse lacre?

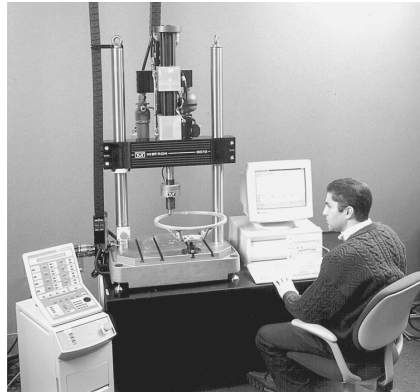
P **7.20.** Para a zircônia estabilizada descrita no Problema 7.19, uma queda de temperatura de 100 °C fraturará o selo?

7.21. Conforme indicado na caixa "O mundo dos materiais" deste capítulo, o sistema de proteção térmica para o ônibus espacial da Nasa é eficaz devido às suas propriedades excepcionais de isolamento térmico. Calcule o fluxo de calor (por metro quadrado) através de uma placa de cerâmica com 50 mm de espessura com uma temperatura na superfície externa de 700 °C e uma temperatura na superfície interna de 30 °C, dada uma condutividade térmica de 0,0837 J/(s · m · K).

7.22. Repita o Problema 7.21 para uma superfície mais crítica, em que a temperatura da superfície externa é de 1.200 °C e a temperatura da superfície interna é de 30 °C, dada uma condutividade térmica de 0,113 J/(s · m · K).

7.23. Para apreciar a eficácia do isolamento térmico do Problema 7.21, determine quantas vezes maior seria o fluxo de calor através do óxido de alumínio completamente denso, dada a mesma espessura e gradiente de temperatura. (Estime a condutividade térmica do óxido de alumínio completamente denso usando o valor na Figura 7.5 que corresponde à temperatura mediana entre as superfícies externa e interna.)

7.24. Para apreciar a eficácia do isolamento térmico do Problema 7.22, determine quantas vezes maior seria o fluxo de calor pelo óxido de alumínio completamente denso, dada a mesma espessura e gradiente de temperatura. (Estime a condutividade térmica do óxido de alumínio completamente denso usando o valor da Figura 7.5 que corresponde à temperatura mediana entre as superfícies externa e interna.)

Capítulo 8 Análise e prevenção de falhas

O esforço repetitivo sobre materiais de engenharia abre novas oportunidades para falhas estruturais. Mostramos aqui uma máquina de ensaio mecânico, introduzida no Capítulo 6, modificada para fornecer ciclos rápidos de determinado nível de tensão mecânica. A falha por fadiga resultante é um problema importante para os engenheiros de projeto. (Cortesia da Instron Corporation.)

Nos capítulos 6 e 7, vimos diversos exemplos da falha de materiais da engenharia. Em temperatura ambiente, as ligas metálicas e os polímeros tensionados além de seu limite elástico por fim fraturam após um período de deformação plástica não-linear. Cerâmicas e vidros frágeis normalmente se quebram após a deformação elástica, sem deformação plástica. A fragilidade inerente das cerâmicas e dos vidros, combinada com seu uso comum em altas temperaturas, torna o choque térmico uma preocupação importante. Com a operação contínua em temperaturas relativamente altas, qualquer material da engenharia pode fraturar quando a deformação por fluência alcançar seu limite.

Neste capítulo, veremos outras maneiras como os materiais falham. Para a aplicação rápida de tensão a materiais com defeitos superficiais preexistentes, a medida da *energia de impacto* corresponde à medição da resiliência, ou à área sob a curva de tensão *versus* deformação. O acompanhamento da energia de impacto em função da temperatura revela que, para as ligas metálicas ccc, existe uma *temperatura de transição de dúctil para frágil* distinta, abaixo da qual materiais que seriam dúcteis podem falhar de uma maneira frágil catastrófica.

A análise geral da falha dos materiais estruturais com defeitos preexistentes é chamada de *mecânica da fratura*. A principal propriedade do material obtida a partir da mecânica da fratura é a tenacidade à *fratura*, que é grande para materiais como aços de vaso de pressão e pequenos para materiais frágeis, como cerâmicas e vidros típicos.

Sob condições de esforços cíclicos, ligas metálicas de outra forma dúcteis e polímeros da engenharia podem por fim falhar de uma maneira frágil, um fenômeno adequadamente chamado de *fadiga*. Cerâmicas e vidros podem exibir *fadiga estática* sem o carregamento cíclico, devido a uma reação química com umidade atmosférica.

Ensaios não-destrutivos, ou seja, a avaliação dos materiais da engenharia sem prejudicar sua utilidade futura, são uma tecnologia importante para identificar defeitos microestruturais nos sistemas de engenharia. Como esses defeitos, incluindo trincas superficiais e internas, desempenham um papel central na falha dos materiais, os testes não-destrutivos são um componente crítico dos programas de análise e prevenção de falhas. A *análise de falhas* pode ser definida como o estudo sistemático da natureza dos diversos modos de falha do material. O objetivo associado à *prevenção de falhas* é aplicar o conhecimento fornecido por esse tipo de análise para evitar futuros desastres.

8.1 Energia de impacto

Na Seção 6.4, a dureza foi vista como sendo o análogo da resistência medida pelo ensaio de tração. A **energia de impacto**, necessária para fraturar um corpo-de-prova padrão sob uma carga de impacto, é análoga à resiliência. O procedimento mais comum de determinação em laboratório da energia de impacto é o **ensaio**

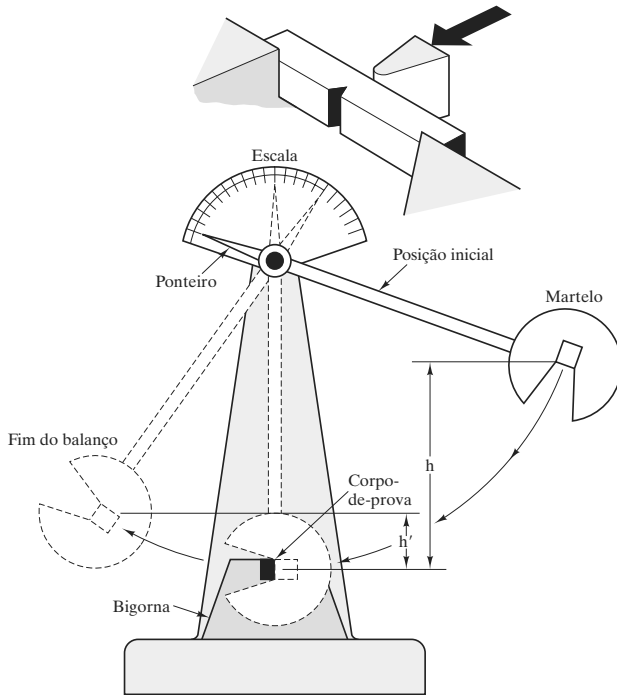



Figura 8.1 Ensaio Charpy de energia de impacto. (De H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 3: *Mechanical Behavior*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1965.)

Charpy,* ilustrado na Figura 8.1. O princípio do teste é simples. A energia necessária para fraturar o corpo-de-prova é calculada diretamente pela diferença nas alturas inicial e final do pêndulo oscilante. Para fornecer o controle sobre o processo de fratura, um corte concentrando a tensão é preparado no lado da amostra sujeito à maior tensão de tração. O resultado líquido do teste consiste em sujeitar a amostra à deformação elástica, deformação plástica e fratura em rápida sucessão. Embora rápidos, os mecanismos de deformação envolvidos são iguais àqueles envolvidos no teste de tração do mesmo material. O impulso de carga precisa se aproximar da faixa balística antes que mecanismos fundamentalmente diferentes entrem em ação.

Na prática, um ensaio Charpy complementa o ensaio de tração muito rapidamente. A energia de impacto desse ensaio está associada à área sob a curva de tensão–deformação total (ou seja, resiliência). A Tabela 8.1 fornece dados da energia de impacto Charpy para as ligas da Tabela 6.1. Em geral, esperamos que as ligas com valores grandes de resistência (LE e LRT) e ductilidade (alongamento percentual na fratura) tenham grandes energias de fratura por impacto. Embora isso aconteça freqüentemente, os dados de impacto são sensíveis às condições de teste. Por exemplo, cortes mais acentuados podem fornecer valores de energia de impacto menores, devido ao efeito de concentração da tensão na ponta do corte. A natureza da concentração de tensão no corte e nas pontas de trinca é explorada com mais detalhes na próxima seção.

Dados de energia de impacto para diversos polímeros são mostrados na Tabela 8.2. Para os polímeros, a energia de impacto normalmente é medida com o **ensaio Izod**,** em vez do ensaio Charpy. Esses dois testes padronizados se diferem principalmente pela configuração do corpo-de-prova cortado. A temperatura do teste de impacto também pode ser um fator. As ligas cfc normalmente apresentam modos de fratura dúcteis no ensaio Charpy, e ligas hc geralmente são frágeis (Figura 8.2). No entanto, ligas ccc apresentam uma variação dramática no modo de fratura com a temperatura. Em geral, elas falham de um modo frágil em temperaturas relativamente baixas e de um modo dúctil em temperaturas relativamente altas. A Figura 8.3 mostra esse comportamento para duas séries de aços de baixo teor de carbono. A transição de dúctil para frágil das ligas ccc pode ser considerada uma manifestação do movimento de discordâncias

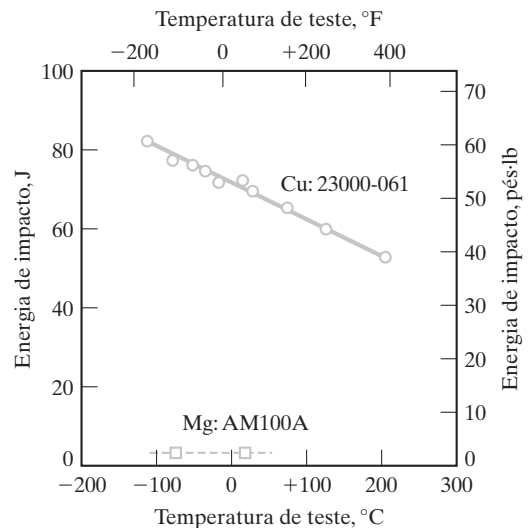



Figura 8.2 A energia de impacto para uma liga cfc dúctil (cobre C23000-061, 'bronze vermelho') geralmente é alta para um grande intervalo de temperaturas. Reciprocamente, a energia de impacto para uma liga hc frágil (magnésio AM100A) geralmente é baixa no mesmo intervalo. (De *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 2, 1979.)

* Augustin Georges Albert Charpy (1865–1945), metalúrgico francês. Formado em química, ele se tornou um dos metalurgistas pioneiros da França e foi altamente produtivo nesse campo. Desenvolveu o forno de resistência de platina e o aço silício rotineiramente usado nos equipamentos elétricos modernos, além do ensaio de impacto que recebe seu nome.

**E. G. Izod, "Testing Brittleness of Steels", *Engr. 25* (set. 1903).

Tabela 8.1 Dados do ensaio de impacto (Charpy) para algumas das ligas da Tabela 6.1

	Liga	Energia de impacto [J (pés·lb)]
1.	Aço carbono 1040	180 (133)
2.	Aço de baixa liga 8630	55 (41)
3.	c. Aço inoxidável tipo 410	34 (25)
4.	Aço ferramenta L2	26 (19)
5.	Superliga ferrosa (410)	34 (25)
6.	a. Ferro dúctil, revenido	9 (7)
7.	b. Chapa de alumínio 2048	10,3 (7,6)
8.	a. Magnésio AZ31B	4,3 (3,2)
	b. Magnésio fundido AM100A	0,8 (0,6)
9.	a. Ti–5Al–2,5Sn	23 (17)
10.	Bronze com alumínio, 9% (liga de cobre)	48 (35)
11.	Monel 400 (liga de níquel)	298 (220)
13.	Solda 50:50 (liga de chumbo)	21,6 (15,9)
14.	Nb–1 Zr (metal refratário)	174 (128)

Tabela 8.2 Dados do ensaio de impacto (Izod) para diversos polímeros

Polímero	Energia de impacto [J (pés·lb)]
Polímeros de uso geral	
Polietileno	
Alta densidade	1,4–16 (1–12)
Baixa densidade	22 (16)
Policloreto de vinila	1,4 (1)
Polipropileno	1,4–15 (1–11)
Poliestireno	0,4 (0,3)
Poliésteres	1,4 (1)
Acrílicos (lucite)	0,7 (0,5)
Poliamidas (náilon 66)	1,4 (1)
Celuloses	3–11 (2–8)
Polímeros de engenharia	
ABS	1,4–14 (1–10)
Policarbonatos	19 (14)
Acetatos	3 (2)
Politetrafluoretileno (Teflon)	5 (4)
Polímeros termofixos	
Fenólicos (fenol-formaldeído)	0,4 (0,3)
Uréia-melamina	0,4 (0,3)
Poliésteres	0,5 (0,4)
Epóxies	1,1 (0,8)

Fonte: Das coleções de dados em R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2. ed., Massachusetts: Houghton Mifflin Company, 1981; M. F. Ashby e D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Nova York: Pergamon Press, Inc., 1980; e *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics.*

mais lento para essas ligas em comparação com o das ligas cfc e hc. (Em metais ccc, o escorregamento ocorre em planos não-compactos.) Limites de escoamento maiores combinados com menores velocidades de discordância em temperaturas menores levam, por fim, à fratura frágil. A superfície de fraturas microscópicas de falha dúctil em alta temperatura tem uma textura de cavidades com muitas projeções semelhantes a taças de metal deformado, e a fratura frágil é caracterizada por superfícies de clivagem (Figura 8.4). Perto da temperatura de transição entre o comportamento frágil e dúctil, a superfície de fratura exibe uma textura mista. A **temperatura de transição de dúctil para frágil** tem grande importância prática. A liga que exibe uma transição de dúctil para frágil perde resiliência e é suscetível a falhas catastróficas abaixo dessa temperatura de transição. Como uma grande fração dos aços estruturais está incluída no grupo das ligas ccc, a transição de dúctil para frágil é um critério de projeto de grande importância. A temperatura de transição pode se encontrar entre, aproximadamente, –100 e +100 °C, dependendo da composição da liga e das condições do ensaio. Diversas falhas desastrosas dos navios *Liberty* ocorreram durante a Segunda Guerra Mundial devido a esse fenômeno. Alguns literalmente se partiram ao meio. Aços de baixo teor de carbono que eram dúcteis em ensaios de tração à temperatura ambiente se tornaram frágeis quando expostos a ambientes oceânicos mais frios. A Figura 8.3 mostra como a composição da liga pode mudar dramaticamente a temperatura de transição. Esses dados são um guia importante na seleção de material.

P EXEMPLO DE PROBLEMA 8.1

Você precisa usar uma liga de Fe–Mn–0,05 C resfriada em forno em um projeto estrutural que pode ter temperaturas de serviço tão baixas quanto 0 °C. Sugira um conteúdo de Mn apropriado para a liga.

SOLUÇÃO

A Figura 8.3 fornece a orientação específica de que precisamos. Uma liga de Mn a 1% é relativamente frágil a 0 °C, enquanto uma liga de Mn a 2% é altamente dúctil. Portanto, uma escolha segura (baseada apenas nas considerações de resiliência do corte) seria

Conteúdo Mn = 2%.

P PROBLEMA PRÁTICO 8.1

Encontre o nível de carbono necessário para garantir que um aço carbono comum seja relativamente dúctil a 0 °C. (Veja o Exemplo de Problema 8.1.)

8.2 Tenacidade à fratura

Muito esforço tem sido feito para quantificar a natureza das falhas de material, como os desastres dos navios *Liberty* que mencionamos anteriormente. O termo **mecânica de fratura** tem significado a análise geral da falha de materiais estruturais com defeitos preexistentes. Esse campo extenso é o foco de muita pesquisa ativa. Vamos nos concentrar em uma propriedade do material, que é o parâmetro isolado mais utilizado na mecânica da fratura. A **tenacidade à fratura** é representada pelo símbolo K_{IC} (pronuncia-se 'k-um-c') e é o valor crítico do fator de intensidade de tensão em uma ponta de trinca necessário para produzir falha catastrófica sob uma carga uniaxial simples. O subscrito 'I' significa carregamento no *modo I* (uniaxial) e 'C' significa *crítico*. Um exemplo simples do conceito de tenacidade à fratura vem do enchimento de um balão que contém um pequeno furo. Quando a pressão interna do balão alcança um valor crítico, uma falha catastrófica tem origem no furo (ou seja, o balão estoura). Em geral, o valor da tenacidade à fratura é dado por

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{\pi a}, \quad (8.1)$$

onde Y é um fator geométrico adimensional da ordem de 1, σ_f é a tensão total aplicada na falha e a é o comprimento de uma trinca na superfície (ou metade do comprimento de uma trinca interna). A tenacidade à fratura (K_{IC}) tem unidades de MPa $\sqrt{m}$. A Figura 8.5 mostra uma medida típica de K_{IC} e a Tabela 8.3 fornece valores para diversos materiais. Deve-se observar que K_{IC} está associado às chamadas condições de deformação plana, na qual a espessura do

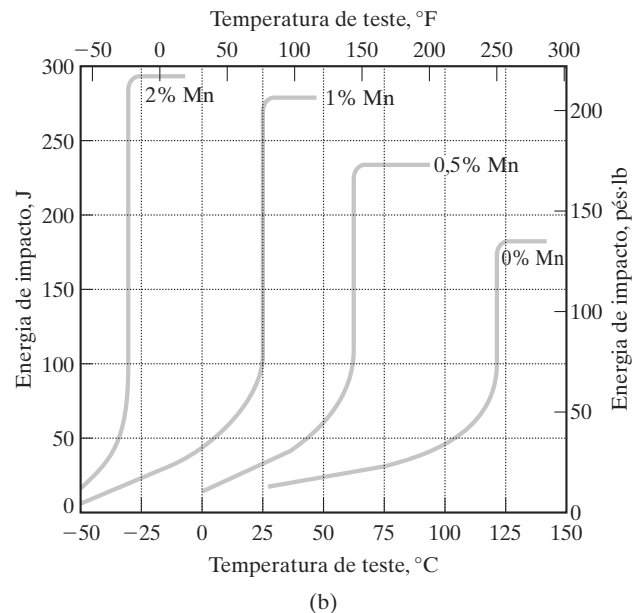
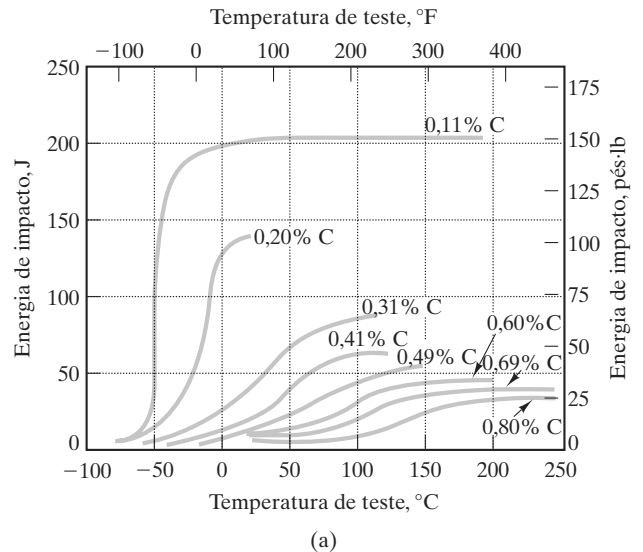



Figura 8.3 Variação na temperatura de transição de dúctil para frágil com composição da liga. (a) Energia de impacto Charpy com corte em V, temperatura para aços carbono comum com diversos níveis de carbono (em porcentagem de peso). (b) Energia de impacto Charpy com corte em V em função da temperatura para ligas de Fe–Mn–0,05 C com diversos níveis de magnésio (em porcentagem de peso). (De *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1978.)

(a) (b)

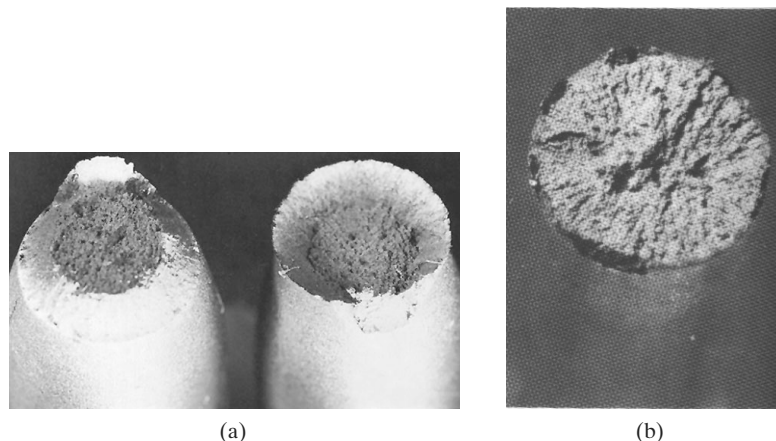



Figura 8.4 (a) Superfície de fratura dúctil típica do tipo 'taça e cone'. A fratura começa perto do centro e se espalha para fora com uma textura de cavidades. Perto da superfície, o estado de tensão muda de tração para cisalhamento, com a fratura continuando em aproximadamente 45°. (De *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: ASM International, vol. 12, 1987.) (b) Textura de fissura típica de uma superfície de fratura frágil. (De *Metals Handbook*, 8. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 9, 1974.)

corpo-de-prova (Figura 8.5) é relativamente grande em comparação com a dimensão do corte. Para corpos-de-prova finos (condições de *deformação plana*), a tenacidade à fratura é indicada como K_C e é uma função sensível à espessura do corpo-de-prova. As condições de deformação plana geralmente prevalecem quando a espessura é $\geq 2{,}5(K_{IC}/\text{LE})^2$.

O conceito microscópico de tenacidade indicado por K_{IC} é coerente com o que foi expresso pelas medições macroscópicas dos ensaios de tração e impacto. Materiais altamente frágeis, com pouca ou nenhuma capacidade de se deformar plasticamente nas vizinhanças de uma ponta de trinca, possuem valores baixos de K_{IC} e são suscetíveis a falhas catastróficas. Em contraste, ligas altamente dúcteis podem sofrer deformação plástica substancial em escalas micro e macroscópica antes da fratura. A principal utilidade da mecânica da fratura na metalurgia é caracterizar aquelas ligas de ductilidade intermediária que podem sofrer falha catastrófica abaixo de seu limite de escoamento devido ao efeito de concentração de tensão dos defeitos estruturais. No projeto de um vaso de pressão, por exemplo, é conveniente representar a tensão operacional (relacionada à pressão operacional) em função do tamanho do defeito. [Normalmente, é possível garantir que os defeitos acima de determinado tamanho não estejam presentes por meio de um programa de inspeção cuidadoso, envolvendo técnicas de ensaios não-destrutivos (veja a Seção 8.4).] O **escoamento geral** (independentemente de um defeito) foi explicado na Seção 6.1. A **fratura induzida por defeito** é descrita pela Equação 8.1. Considerando Y nessa equação igual a 1, temos o gráfico de projeto esquemático da Figura 8.6. Um ponto prático importante sobre o gráfico de projeto é que a falha por escoamento geral é precedida pela deformação observável, enquanto a fratura induzida por defeito ocorre rapidamente sem nenhuma advertência desse tipo. Como resultado, a fratura induzida por defeito às vezes é chamada de **fratura rápida**.

Figura 8.5 Ensaio de tenacidade à fratura.

Houve algum progresso na melhoria da tenacidade à fratura e, portanto, na faixa de aplicações das cerâmicas estruturais. A Figura 8.7 resume duas técnicas microestruturais para elevar significativamente a tenacidade à fratura. A Figura 8.7a ilustra o mecanismo de **aumento da tenacidade por transformação** na zircônia parcialmente estabilizada (PSZ). A existência de partículas de uma segunda fase de zircônia tetragonal em uma matriz de zircônia cúbica é a chave para a maior tenacidade. Uma trinca se propagando cria um campo de tensão local que induz uma transformação das partículas de zircônia tetragonais para a estrutura monoclínica nessa vizinhança. O volume específico ligeiramente maior da fase monoclínica causa uma carga compressiva efetiva localmente e, por sua vez, o 'estrangulamento' da trinca. Outra técnica de reten-

Figura 8.6 Um gráfico de projeto da tensão em função do tamanho do defeito para um material de vaso de pressão em que o escoamento geral ocorre para tamanhos de defeito menores que um tamanho crítico, $a_{crítico}$, mas a *fratura rápida* catastrófica ocorre para falhas maior que $a_{crítico}$.

ção de trincas é mostrada na Figura 8.7b. Microtrincas introduzidas de propósito por tensões internas durante o processamento da cerâmica estão disponíveis para suavizar a ponta de uma trinca em avanço. A expressão associada às trincas de Griffith (Equação 6.1) indica que o raio maior da ponta pode reduzir bastante a tensão local na ponta da trinca. Outra técnica, envolvendo o reforço com fibras, será discutida no Capítulo 14, em relação a compósitos com matriz cerâmica.

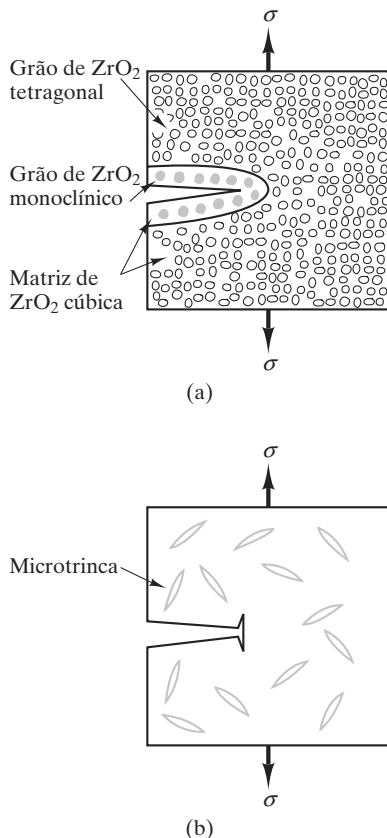



Figura 8.7 Dois mecanismos para melhorar a tenacidade à fratura das cerâmicas pela retenção de trincas. (a) Aumento da tenacidade por transformação da zircônia parcialmente estabilizada envolve a transformação induzida por tensão dos grãos tetragonais para a estrutura monoclínica, que tem um volume específico maior. O resultado é uma expansão de volume local na ponta da trinca, fechando-a e produzindo uma tensão compressiva residual. (b) Microtrincas produzidas durante a fabricação da cerâmica podem arredondar a ponta da trinca em avanço.

A ausência de deformação plástica nas cerâmicas tradicionais e no vidro em escala macroscópica (a curva de tensão–deformação) é acompanhada por uma ausência semelhante em escala microscópica. Isso é refletido nos valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) caracteristicamente baixos (≤ 5 MPa $\sqrt{m}$) para cerâmicas tradicionais e vidro, como mostra a Tabela 8.3. A maioria dos valores de K_{IC} são menores que aqueles dos metais mais frágeis listados na tabela. Somente a

Tabela 8.3 Valores típicos de tenacidade à fratura (K_{IC}) para diversos materiais

Material	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)
Metal ou liga	
Aço carbono	140
Aço com médio teor de carbono	51
Aços de rotor (A533; Discalloy)	204–214
Aços de vaso de pressão (HY130)	170
Aços de alta resistência (HSS)	50–154
Ferro fundido	6–20
Metais dúcteis puros (por exemplo, Cu, Ni, Ag, Al)	100–350
Be (metal frágil, hc)	4
Ligas de alumínio (alta e baixa resistência)	23–45
Ligas de titânio (Ti–6Al–4V)	55–115
Cerâmica ou vidro	
Zircônia parcialmente estabilizada	9
Porcelana elétrica	1
Alumina (Al_2O_3)	3–5
Magnésia (MgO)	3
Cimento/concreto, não-reforçado	0,2
Carbeto de silício (SiC)	3
Nitreto de silício (Si_3N_4)	4–5
Vidro de soda (Na_2O–SiO_2)	0,7–0,8
Polímero	
Polietileno	
Alta densidade	2
Baixa densidade	1
Polipropileno	3
Poliestireno	2
Poliésteres	0,5
Poliamidas (náilon 66)	3
ABS	4
Policarbonatos	1,0–2,6
Epóxi	0,3–0,5

Fonte: Dados de M. F. Ashby e D. R. H. Jones, *Engineering Materials — An Introduction to Their Properties and Applications*, Nova York: Pergamon Press, Inc., 1980; Massachusetts: GTE Laboratories; e *Design Handbook for Dupont Engineering Plastics.*

PSZ com tenacidade aumentada por transformação, recentemente desenvolvida, compete com algumas das ligas metálicas de tenacidade moderada. Outra melhoria na tenacidade será demonstrada por alguns compósitos de matriz cerâmica no Capítulo 14.

EXEMPLO DE PROBLEMA 8.2

Um aço de alta resistência tem um limite de escoamento de 1.460 MPa e um K_{IC} de 98 MPa $\sqrt{m}$. Calcule o tamanho de uma trinca na superfície que causará a falha catastrófica sob uma tensão aplicada de $\frac{1}{2}$ LE.

SOLUÇÃO

Podemos usar a Equação 8.1 observando que foi assumido um caso ideal de condições de deformação plana. Em vez de informações geométricas específicas, somos forçados a considerar $Y = 1$. Dentro dessas limitações, podemos calcular

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{\pi a}$$

Com $Y = 1$ e $\sigma_f = 0{,}5$ LE,

$$K_{IC} = 0{,}5 \text{ LE}\sqrt{\pi a},$$

ou

$$a = \frac{1}{\pi}\frac{K_{IC}^2}{(0{,}5 \text{ LE})^2}$$

$$= \frac{1}{\pi}\frac{(98 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}})^2}{[0{,}5(1.460 \text{ MPa})]^2}$$

$$= 5{,}74\times10^{-3} \text{ m}$$

$$= 5{,}74 \text{ mm}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 8.3

Dado que uma inspeção de controle de qualidade pode garantir que uma peça de cerâmica estrutural não terá defeitos maiores que 25 μm, calcule a tensão de serviço máxima disponível com **(a)** SiC e **(b)** zircônia parcialmente estabilizada.

SOLUÇÃO

No lugar de informações mais específicas, podemos tratar esse problema como sendo de mecânica de fratura geral, usando a Equação 8.1 com $Y = 1$, quando

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a}}.$$

Esse problema considera que a tensão de serviço máxima será a tensão de fratura para uma peça com tamanho de defeito = a = 25 μm. Os valores de K_{IC} são dados na Tabela 8.3.

(a) Para o SiC,

$$\sigma_f = \frac{3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}}{\sqrt{\pi\times25\times10^{-6} \text{ m}}} = 339 \text{ MPa}.$$

(b) Para a PSZ,

$$\sigma_f = \frac{9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}}{\sqrt{\pi\times25\times10^{-6} \text{ m}}} = 1.020 \text{ MPa}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 8.2

Que tamanho de trinca é necessário para produzir falha catastrófica na liga do Exemplo de Problema 8.2 a **(a)** $\frac{1}{3}$ LE e **(b)** $\frac{3}{4}$ LE?

PROBLEMA PRÁTICO 8.3

No Exemplo de Problema 8.3, a tensão de serviço máxima para duas cerâmicas estruturais é calculada com base na garantia de nenhum defeito maior do que 25 μm de extensão. Repita esses cálculos se um programa de inspeção mais econômico só puder garantir a detecção de defeitos maiores que 100 μm de extensão.

8.3 Fadiga

Até este ponto, caracterizamos o comportamento mecânico dos metais sob uma única aplicação de carga lenta (por exemplo, o ensaio de tração) ou rápida (por exemplo, o ensaio de impacto). Muitas aplicações estruturais envolvem carregamentos cíclicos, em vez de estáticos, e com isso surge um problema especial. A **fadiga** é o fenômeno geral de falha de material após vários ciclos de carregamento a um nível de tensão abaixo do limite de resistência à tração (Figura 8.8). A Figura 8.9 ilustra um teste de laboratório comum, usado para submeter rapidamente um corpo-de-prova a ciclos de um nível predeterminado de tensão. Uma **curva de fadiga** típica é mostrada na Figura 8.10. Esse gráfico de tensão (S) *versus* número de ciclos (N), em uma escala logarítmica, em uma dada tensão também é chamado de *curva S–N*. Os dados indicam que, enquanto o material pode suportar uma tensão de 800 MPa (LRT) em um único carregamento (N = 1), ele fratura após 10.000 aplicações ($N = 10^4$) de uma tensão menor que 600 MPa. O motivo para esse declínio na resistência é muito sutil. A Figura 8.11 mostra como repetidas aplicações de tensão podem criar uma defor-

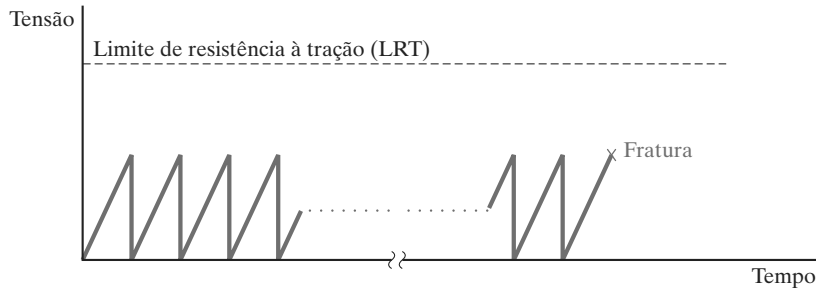



Figura 8.8 A fadiga corresponde à fratura frágil de uma liga após um total de N ciclos sob uma tensão *abaixo* do limite de resistência à tração.

mação plástica localizada na superfície do metal, manifestando-se por fim como descontinuidades agudas (extrusões e intrusões). Essas intrusões, uma vez formadas, continuam a crescer e formar trincas, reduzindo a capacidade do material de transportar carga e servindo como concentradores de tensão (veja a seção anterior).

Estudos de mecânica de fratura de carregamentos cíclicos fornecem conhecimento substancial, quantitativo, da natureza do crescimento da trinca. Em particular, o crescimento da trinca continua até que sua extensão atinja o valor crítico, conforme definido pela Equação 8.1 e pela Figura 8.6.

Em baixos níveis de tensão ou para pequenos tamanhos de trinca, as trincas preexistentes não crescem durante a carga cíclica. A Figura 8.12 mostra que, uma vez que a tensão exceda algum valor-limite, a extensão da trinca aumenta, conforme indicado pela inclinação do gráfico (da/dN), a taxa de crescimento da trinca. A Figura 8.12 também mostra que, em determinado nível de tensão, a taxa de crescimento da trinca aumenta com o aumento de sua extensão e, para determinado tamanho, a taxa de crescimento da trinca aumenta significativamente com o aumento da magnitude da tensão. O crescimento global de uma trinca por fadiga em função do fator de intensidade da tensão, K, é ilustrado na Figura 8.13. A Região I na Figura 8.13 corresponde à ausência do crescimento da trinca mencionado anteriormente, em conjunto com baixa tensão e/ou pequenas trincas. A Região II corresponde à relação

$$(da/dN) = A(\Delta K)^m, \tag{8.2}$$

onde A e m são parâmetros do material dependentes do ambiente, freqüência do ensaio e a razão das tensões máxima e mínima aplicadas, e ΔK é o intervalo do fator de intensidade de tensão na extremidade da trinca. Com relação à Equação 8.1,

$$\begin{aligned}\Delta K &= K_{\text{máx}} - K_{\text{mín}}\\ &= Y\Delta\sigma\sqrt{\pi a} = Y(\sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}})\sqrt{\pi a}.\end{aligned} \tag{8.3}$$

Nas equações 8.2 e 8.3, deve-se observar que K é o **fator de intensidade de tensão** mais geral, em vez da tenacidade à fratura mais específica, K_{IC}, e N é o número de ciclos associados a determinada extensão da trinca antes da falha, em vez do número total de ciclos para a falha por fadiga associados a uma curva S–N. Na Região II da Figura 8.13, a Equação 8.2 implica em uma relação linear entre o logaritmo da taxa de crescimento da trinca, da/dN, e o intervalo do fator de intensidade de tensão, ΔK, com a inclinação m. Os valores de m normalmente variam entre 1 e 6. A Região III corresponde ao crescimento acelerado da trinca imediatamente antes da fratura rápida.

A superfície de uma fratura por fadiga possui uma textura característica mostrada na Figura 8.14. A parte mais suave da superfície é chamada de *marca de praia ou de concha*. O padrão de linhas concêntricas é um registro do acúmulo lento e cíclico do crescimento da trinca a partir de uma intrusão na superfície.

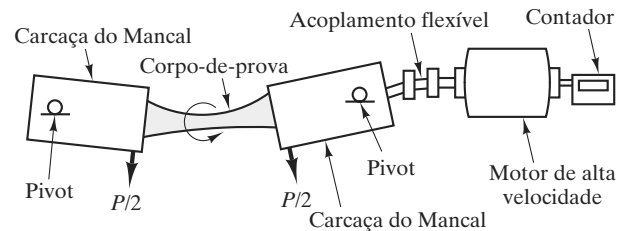



Figura 8.9 Teste de fadiga. (De C. A. Keyser, *Materials Science in Engineering*, 4. ed., Ohio: Charles E. Merrill Publishing Company, 1986.)

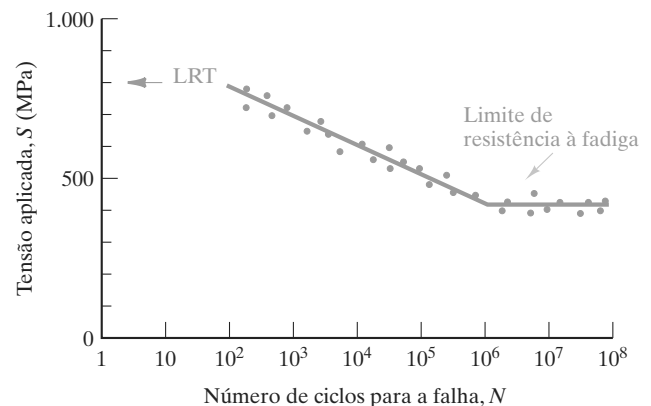



Figura 8.10 Curva de fadiga típica. (Observe que é preciso usar uma escala logarítmica para o eixo horizontal.)

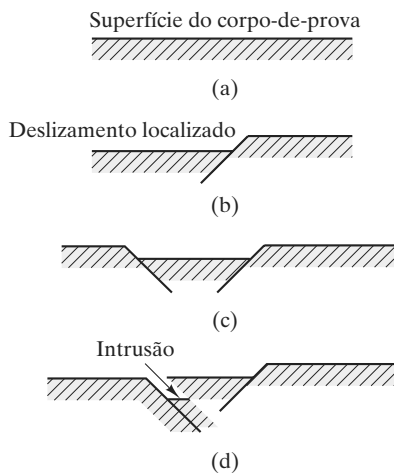



Figura 8.11 Uma ilustração de como repetidas aplicações de tensão podem gerar deformação plástica localizada na superfície da liga, levando, por fim, a descontinuidades agudas.

Figura 8.12 Ilustração do crescimento da trinca com o número de ciclos de tensão, *N*, em dois níveis de tensão diferentes. Observe que, em determinado nível de tensão, a taxa de crescimento da trinca *da*/*dN* aumenta com o aumento do comprimento da trinca e, para determinado comprimento, como a_1, a taxa de crescimento é aumentada significativamente com o aumento da intensidade da tensão.

A parte granular da superfície de fratura identifica a propagação rápida da trinca no momento da falha catastrófica. Até mesmo para materiais normalmente dúcteis, a falha por fadiga pode ocorrer por um mecanismo caracteristicamente frágil.

A Figura 8.10 mostrou que o declínio na resistência com o aumento dos números de ciclos atinge um limite. Esse **limite de resistência à fadiga** é característico das ligas ferrosas. As ligas não-ferrosas tendem a não ter esse limite distinto, embora a taxa de declínio diminua com *N* (Figura 8.15). Por uma questão prática, o limite de resistência à fadiga de uma liga ferrosa é definido como o valor da resistência após um número arbitrariamente grande de ciclos (normalmente, $N = 10^8$, conforme ilustrado na Figura 8.15). O limite de resistência à fadiga normalmente fica entre um quarto e metade do limite de resistência à tração, conforme ilustrado na Tabela 8.1 e na Figura 8.16 para as ligas da Tabela 6.1. Para determinada liga, a resistência à fadiga será aumentada por uma deformação mecânica prévia (trabalho a frio) ou redução das descontinuidades estruturais (Figura 8.17).

A fadiga do metal tem sido definida como a perda de resistência criada por dano microestrutural gerado durante esforços cíclicos. O fenômeno de fadiga também é observado para cerâmicas e vidros, mas sem o carregamento cíclico. O motivo é que um mecanismo químico e não mecânico está envolvido. A Figura 8.18 ilustra o fenômeno da **fadiga estática** para os vidros de silicatos comuns. Duas observações importantes podem ser feitas sobre esse fenômeno: (1) Ele ocorre em ambientes que contêm água, e (2) ele ocorre em torno da temperatura ambiente. O papel da água na fadiga estática é mostrado na Figura 8.19. Pela reação

Figura 8.13 Ilustração da relação logarítmica entre a taxa de crescimento da trinca, *da*/*dN*, e o intervalo do fator de intensidade de tensão, ΔK. A Região I corresponde a trincas por fadiga que não se propagam. A Região II corresponde à relação linear entre log *da*/*dN* e log ΔK. A Região III representa o crescimento instável da trinca antes da falha catastrófica.

química com a rede do silicato, uma molécula de H_2O gera duas unidades Si–OH. As unidades de hidroxila não estão ligadas uma à outra, deixando uma fenda na rede do silicato. Quando essa reação ocorre na extremidade de uma trinca na superfície, a trinca é estirada por um passo em escala atômica.

A fadiga cíclica nos metais e a fadiga estática nas cerâmicas são comparadas na Figura 8.20. Devido à natureza química do mecanismo nas cerâmicas e vidros, o fenômeno é encontrado predominantemente próximo à temperatura ambiente. Em temperaturas relativamente altas (acima de aproximadamente 150 °C), a reação da hidroxila é tão rápida que os efeitos são difíceis de se monitorar. Nessas temperaturas, outros fatores, como a deformação viscosa, também podem contribuir para a fadiga estática. Em temperaturas baixas (abaixo de aproximadamente –100 °C), a taxa de reação da hidroxila é muito baixa para produzir um efeito significativo em períodos de tempo práticos. As analogias com a fadiga estática nos metais seriam trincas de corrosão por tensão e fragilização por hidrogênio, envolvendo mecanismos de crescimento de trincas sob ambientes severos.

A fadiga nos polímeros é tratada de modo semelhante à fadiga nas ligas metálicas. Os polímeros de acetal são notáveis por terem boa resistência à fadiga. A Figura 8.21 resume as curvas S–N para tal material em diversas temperaturas. O limite de fadiga para os polímeros geralmente é informado em 10^6 ciclos em vez de 10^8 ciclos, como normalmente é usado para as ligas não-ferrosas (por exemplo, Figura 8.15).

EXEMPLO DE PROBLEMA 8.4

Dado apenas que a liga para um membro estrutural tem um limite de resistência à tração de 800 MPa, estime a tensão de serviço permissível máxima sabendo que o esforço terá natureza cíclica e que é exigido um fator de segurança de 2.

SOLUÇÃO

Se usarmos a Figura 8.16 como guia, uma estimativa conservadora do limite de resistência à fadiga será

$$\text{LRF} = \frac{1}{4}\,\text{LRT} = \frac{1}{4}(800 \text{ MPa}) = 200 \text{ MPa}.$$

Usando um fator de segurança de 2, teremos uma tensão de serviço permissível de

$$\text{tensão de serviço} = \frac{\text{LRF}}{2} = \frac{200 \text{ MPa}}{2} = 100 \text{ MPa}.$$

Nota: O fator de segurança ajuda a levar em consideração, entre outras coisas, a natureza aproximada da relação entre LRF e LRT.

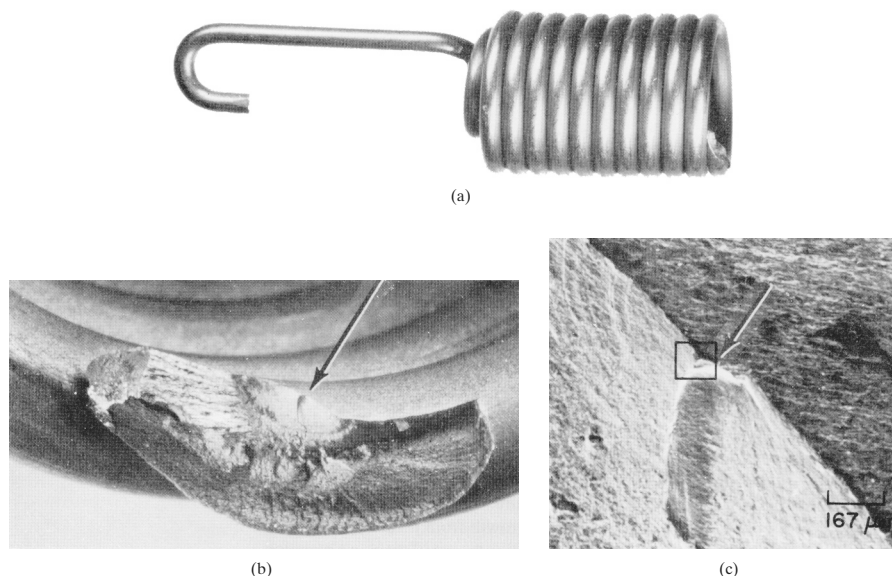



Figura 8.14 Superfície característica de fratura por fadiga. (a) Fotografia de uma mola de controle de aceleração de aeronave ($1\frac{1}{2}$ ×) que partiu por fadiga após 274 h de serviço. A liga é de aço inoxidável 17–7PH. (b) Micrografia óptica (10×) da origem da fratura (seta) e a região suave adjacente contendo um padrão de linhas concêntricas como um registro do crescimento cíclico da trinca (uma extensão da descontinuidade da superfície mostrada na Figura 8.11). A região granular identifica a rápida propagação da trinca no momento da falha. (c) Micrografia eletrônica de varredura (60×), mostrando uma ampliação da origem da fratura (seta) e a marca de praia adjacente. (De *Metals Handbook*, 8. ed., *Fractography and Atlas of Fractographs*, Ohio: American Society for Metals, vol. 9, 1974.)

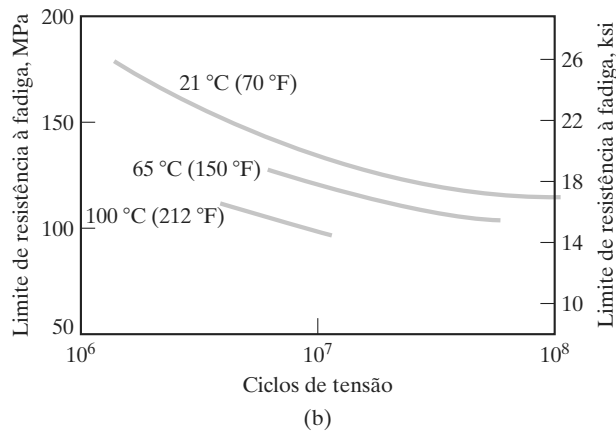
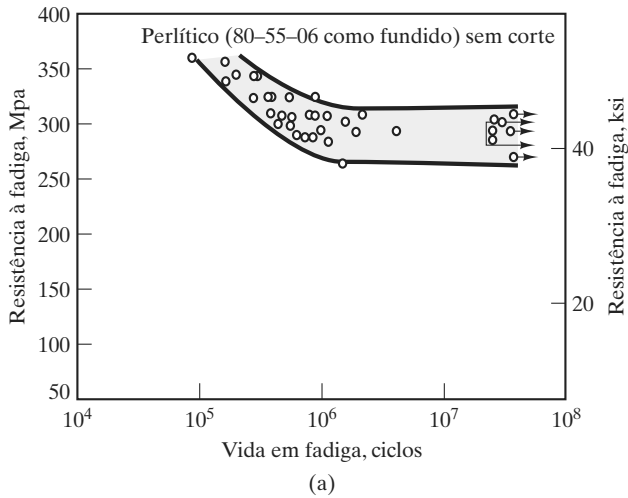



Figura 8.15 Comparação das curvas de fadiga para ligas (a) ferrosas e (b) não-ferrosas. A liga ferrosa é um ferro dúctil. A liga não-ferrosa é um fio de cobre C11000. Os dados referentes ao material não-ferroso não mostram um limite de resistência à fadiga distinto, mas a tensão de falha em $N = 10^8$ ciclos é um parâmetro comparativo. (De *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vols. 1 e 2, 1978, 1979.)

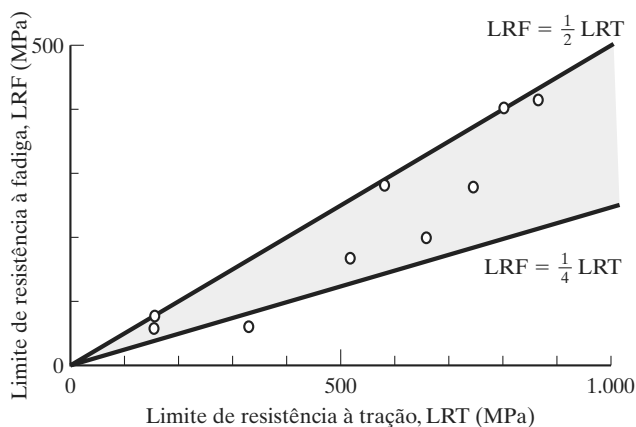



Figura 8.16 Gráfico dos dados da Tabela 8.4 que mostra como o limite de resistência à fadiga geralmente vale de um quarto à metade do limite de resistência à tração.

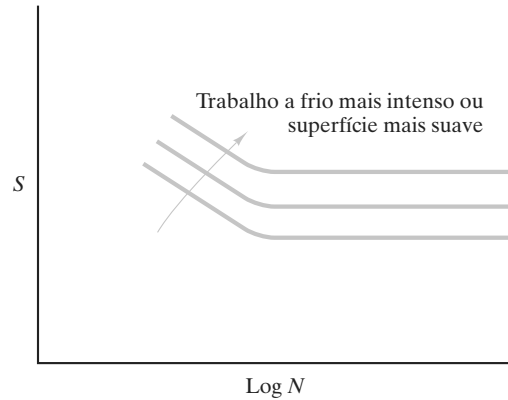



Figura 8.17 O limite de resistência à fadiga é aumentado por uma deformação mecânica prévia ou pela redução das descontinuidades estruturais.

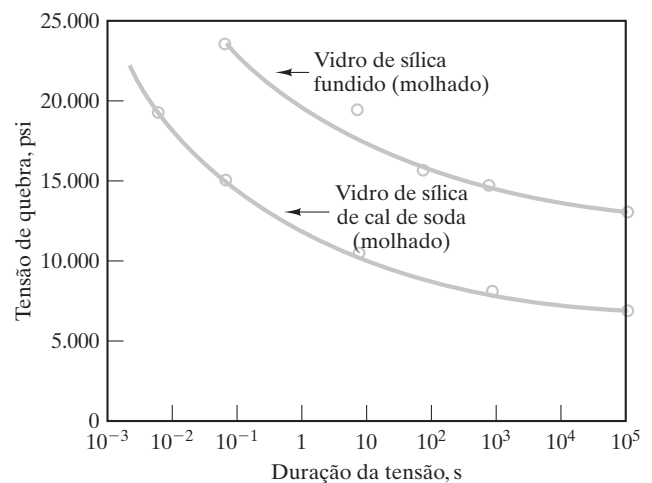



Figura 8.18 A queda na resistência dos vidros com a duração do esforço (e sem aplicações de carregamentos cíclicos) é chamada de *fadiga estática*. (De W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1960.)

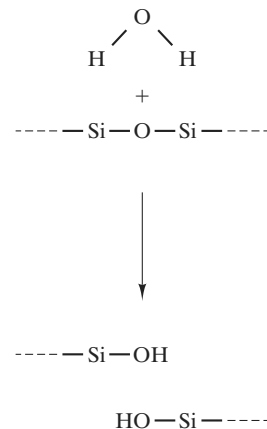



Figura 8.19 O papel da H_2O na fadiga estática depende de sua reação com a rede do silicato. Uma molécula de H_2O e um segmento –Si–O–Si– geram duas unidades Si–OH, que é equivalente a uma fenda na rede.

Tabela 8.4 Comparação entre o limite de resistência à fadiga (LRF) e o limite de resistência à tração (LRT) para algumas das ligas da Tabela 6.1

	Liga	LRF (MPa)	LRT (MPa)
1.	Aço carbono 1040	280	750
2.	Aço 8630 de baixa liga	400	800
3.	a. Aço inoxidável 304		515
3.	b. Aço inoxidável 304	170	
7.	a. Alumínio 3003-H14	62	150
8.	b. Magnésio AM100A	69	150
9.	a. Ti–5Al–2,5Sn	410	862
10.	Bronze com alumínio, 9% (liga de cobre)	200	652
11.	Monel 400 (liga de níquel)	290	579
12.	Zinco AC41A	56	328

EXEMPLO DE PROBLEMA 8.5

A fadiga estática depende da reação química (Figura 8.19) e, como resultado, é outro exemplo do comportamento de Arrhenius. Especificamente, em determinada carga, demonstrou-se que o inverso do tempo para a fratura aumenta exponencialmente com a temperatura. A energia de ativação associada ao mecanismo da Figura 8.19 é de 78,6 kJ/mol. Se o tempo para a fratura para um vidro de sílica de cal de soda for de 1 s a +50 °C em determinada carga, qual será o tempo para fratura a –50 °C na mesma carga?

SOLUÇÃO

Conforme enunciado, podemos aplicar a equação de Arrhenius (Equação 5.1). Nesse caso,

$$t^{-1} = Ce^{-Q/RT},$$

onde t é o tempo para fratura.

A 50 °C (323 K),

$$t^{-1} = 1\ \text{s}^{-1} = Ce^{-(78{,}6\times10^3\ \text{J/mol})/[8{,}314\ \text{J/mol·K})](323\ \text{K})},$$

gerando

$$C = 5{,}15 \times 10^{12}\ \text{s}^{-1}.$$

Então,

$$t^{-1}_{-50\,°\text{C}} = (5{,}15 \times 10^{12}\ \text{s}^{-1})e^{-(78{,}6\times10^3\ \text{J/mol})/[8{,}314\ \text{J/(mol·K)}](223\ \text{K})}$$
$$= 1{,}99 \times 10^{-6}\ \text{s}^{-1},$$

ou

$$t = 5{,}0 \times 10^5\ \text{s}$$
$$= 5{,}0\times10^5\ \text{s}\times\frac{1\ \text{h}}{3{,}6\times10^3\ \text{s}}$$
$$= 140\ \text{h}$$
$$= 5\ \text{dias, 20 h.}$$

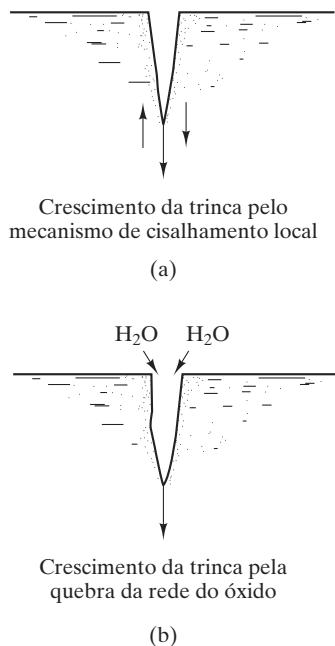



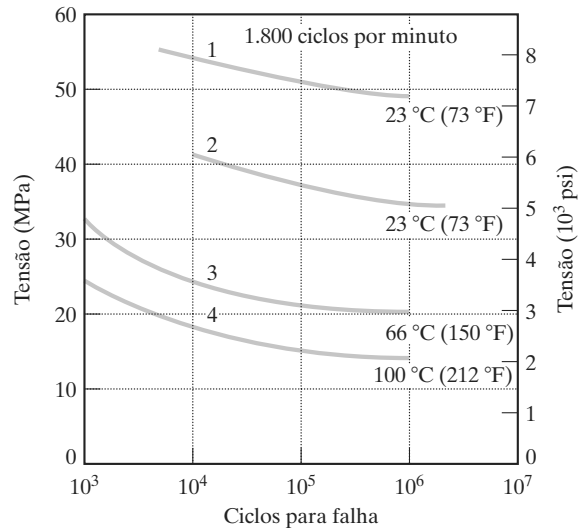
Figura 8.20 Comparação de (a) fadiga cíclica nos metais e (b) fadiga estática nas cerâmicas.

1. Apenas tensão de tração
2. Tensão completamente revertida entre tração e compressão
3. Tensão completamente revertida entre tração e compressão
4. Tensão completamente revertida entre tração e compressão

Figura 8.21 Comportamento da fadiga para um polímero de acetal em diversas temperaturas. (De *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*, usado com permissão.)

PROBLEMA PRÁTICO 8.4

No Exemplo de Problema 8.4, uma tensão de serviço é calculada considerando a carga para fadiga. Usando as mesmas considerações, estime uma tensão de serviço permissível máxima para um ferro dúctil 80–55–06 com um BHN de 200 (veja a Figura 6.28).

PROBLEMA PRÁTICO 8.5

Para o sistema discutido no Exemplo de Problema 8.5, qual seria o tempo para fratura **(a)** a 0 °C e **(b)** em temperatura ambiente, 25 °C?

8.4 Ensaios não-destrutivos

Ensaio não-destrutivo é a avaliação dos materiais da engenharia sem prejudicar sua utilidade. Um foco central de muitas das técnicas de ensaios não-destrutivos é a identificação dos defeitos potencialmente críticos, como trincas superficiais e internas. Assim como a mecânica da fratura, o ensaio não-destrutivo pode servir para analisar um defeito existente ou ser usado para impedir falhas futuras. As técnicas dominantes nesse campo são radiografia e ultra-som.

RADIOGRAFIA

Embora a difração permita que dimensões na ordem do tamanho de onda dos raios X (normalmente < 1 nm) sejam medidas, a **radiografia** produz um *gráfico de sombra* da estrutura interna de uma peça, com uma resolução muito mais grosseira, normalmente na ordem de 1 mm (Figura 8.22). O raio X clínico de tórax é um exemplo comum. A radiografia industrial é bastante usada para inspecionar materiais fundidos e soldas. Para determinado material inspecionado por um certo feixe de raios X, a intensidade do feixe, I, transmitida por uma camada do material com espessura x é dada pela lei de Beer,*

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \qquad (8.4)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e μ é o coeficiente de absorção linear para o material. A intensidade é proporcional ao número de fótons no feixe e é distinta da energia dos fótons no feixe. O coeficiente de absorção é uma função da energia do feixe e da composição elementar do material. Os valores experimentais para o μ do ferro em função da energia são dados na Tabela 8.5. Há uma queda geral na magnitude de μ com o aumento da energia do feixe, principalmente devido aos mecanismos de absorção e espalhamento de fótons. A dependência do coeficiente de absorção linear com a composição elementar é ilustrada pelos dados da Tabela 8.6. Observe que μ para determinada energia do feixe geralmente aumenta com o número atômico, fazendo com que metais com baixo número atômico, como o alumínio, sejam relativamente transparentes, e metais com alto número atômico, como o chumbo, sejam relativamente opacos.

Uma galeria de imagens de raios X está disponível no site de apoio do livro.

ENSAIOS ULTRA-SÔNICOS

Enquanto a radiografia é baseada em uma parte do espectro eletromagnético com tamanhos de onda relativamente curtos em comparação com a região visível, o **ensaio ultra-sônico** é baseado em uma parte do espectro acústico (normalmente, de 1 a 25 MHz) com freqüências bem acima daquelas da faixa audível (20 a 20.000 Hz). Uma distinção importante entre a radiografia e o ensaio ultra-sônico é que as ondas ultra-sônicas são de natureza mecânica, exigindo um meio de transmissão, enquanto as ondas eletromagnéticas podem ser transmitidas através do vácuo. Uma fonte ultra-sônica típica envolvendo um transdutor piezoelétrico é mostrado na Figura 15.26.

A atenuação dos raios X é um fator dominante na radiografia, mas os materiais da engenharia típicos são relativamente transparentes às ondas ultra-sônicas. O fator principal no ensaio ultra-sônico é a reflexão das ondas ultra-sônicas em interfaces de materiais diferentes. O coeficiente de reflexão, R, definido como a razão entre a intensidade do feixe refletido, I_r, e a intensidade do feixe incidente, I_i, é dado por

$$R = I_r/I_i = [(Z_2 - Z_1)/(Z_2 + Z_1)]^2, \qquad (8.5)$$

onde Z é a impedância acústica, definida como o produto da densidade do material pela velocidade do som, com os subscritos 1 e 2 referindo-se aos dois materiais diferentes nos dois lados da interface. O alto grau de refletividade por uma falha típica, como

* August Beer (1825–1863), físico alemão. Beer formou-se na Universidade de Bonn, onde permaneceu como professor pelo restante de sua vida relativamente curta. Ele é lembrado principalmente pela lei enunciada inicialmente com relação às suas observações sobre a absorção da luz visível.

uma trinca interna, é a base para a inspeção de defeitos. A Figura 8.23 ilustra uma inspeção ultra-sônica típica de *eco de pulso*.

Essa técnica não é adequada para uso em peças de forma complexa e existe uma tendência para as ondas ultra-sônicas se espalharem devido a características microestruturais, como porosidade e precipitações.

OUTROS ENSAIOS NÃO-DESTRUTIVOS

Há uma grande variedade de métodos adicionais para os ensaios não-destrutivos. Entre os mais usados para análise e prevenção de falhas estão as correntes parasitas (ou de Foucault), por partículas magnéticas, líquidos penetrantes e de emissão acústica.

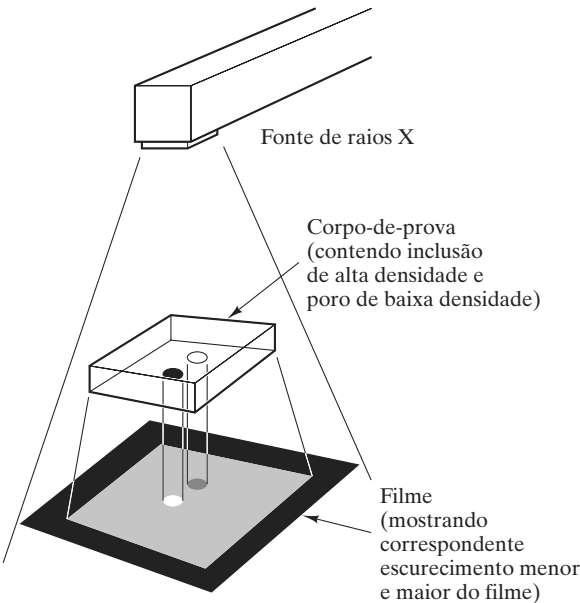



Figura 8.22 Um esquema da radiografia.

Tabela 8.5 Coeficiente de absorção linear do ferro em função da energia do feixe de raios X

Energia (MeV)	μ (mm^{-1})
0,05	1,52
0,10	0,293
0,50	0,0662
1,00	0,0417
2,00	0,0334
4,00	0,0260

Fonte: Dados selecionados de D. E. Bray e R. K. Stanley, *Nondestructive Evaluation*, Nova York: McGraw-Hill Book Co., 1989.

Tabela 8.6 Coeficiente de absorção linear de diversos elementos para um feixe de raios X com energia = 100 keV (= 0,1 MeV)

Elemento	Número atômico	μ (mm^{-1})
Alumínio	13	0,0459
Titânio	22	0,124
Ferro	26	0,293
Níquel	28	0,396
Cobre	29	0,410
Zinco	30	0,356
Tungstênio	74	8,15
Chumbo	82	6,20

Fonte: Dados selecionados de D. E. Bray e R. K. Stanley, *Nondestructive Evaluation*, Nova York: McGraw-Hill Book Co., 1989.

1. No **ensaio de correntes parasitas**, a impedância de uma bobina de inspeção é afetada pela presença de um corpo-de-prova eletricamente condutor nas vizinhanças, em que correntes alternadas, ou parasitas, foram induzidas pela bobina. A impedância líquida é uma função da composição e/ou geometria do corpo-de-prova. A popularidade desse teste é devida à sua conveniência, rapidez e ausência de contato. Variando a freqüência do ensaio, o método pode ser usado para defeitos na superfície e abaixo dela. As limitações incluem sua natureza qualitativa e o requisito de condutividade elétrica.

2. No **ensaio por partículas magnéticas**, um pó fino de partículas magnéticas (Fe ou Fe_3O_4) é atraído pelo vazamento do fluxo magnético ao redor de uma descontinuidade, como uma trinca superficial ou próxima à superfície de um corpo-de-prova magnetizado. Essa é uma técnica simples e tradicional, muito usada devido à sua conveniência e baixo custo. Uma limitação principal é a restrição a materiais magnéticos. Por outro lado, um grande volume de aços estruturais usados na engenharia é magnético.

3. No **ensaio por líquido penetrante**, a ação capilar de um pó fino na superfície de uma amostra retira um líquido de alta visibilidade que foi previamente injetado em defeitos na superfície. Assim como o ensaio por partículas magnéticas, essa é uma técnica pouco dispendiosa e conveniente para a inspeção de defeitos superficiais. Ele é muito usado em materiais não-magnéticos, para os quais a inspeção de partícula magnética não é possível. As limitações da técnica por líquido penetrante incluem a incapacidade de inspecionar defeitos abaixo da superfície e uma perda de resolução em materiais porosos.

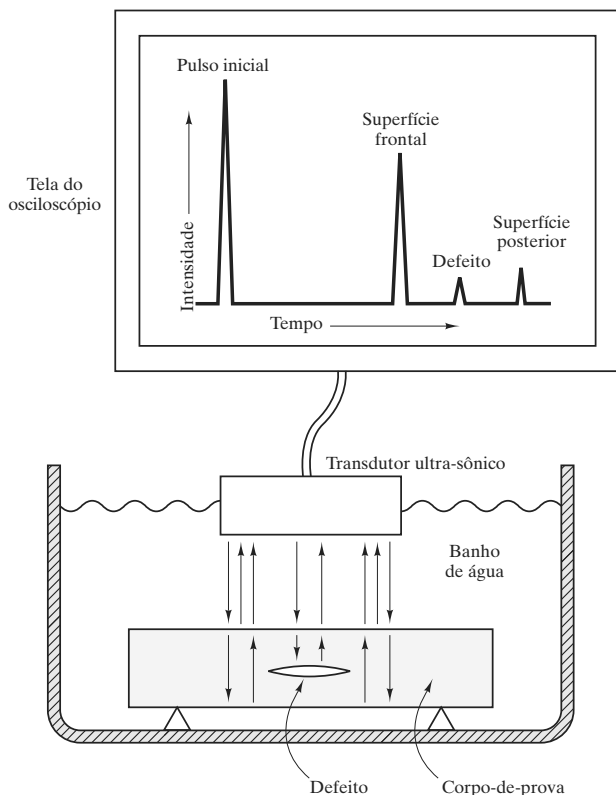



Figura 8.23 Esquema de um ensaio ultra-sônico de *eco de pulso*.

4. O **ensaio de emissão acústica** mede as ondas ultra-sônicas produzidas por defeitos dentro da microestrutura de um material em resposta a uma tensão aplicada. Ele tem assumido um papel singular na prevenção de falhas. Além de ser capaz de localizar defeitos, ele pode oferecer um aviso prévio da falha impeditiva devido a esses defeitos. Ao contrário do ensaio ultra-sônico convencional, em que um transdutor fornece a fonte de ultra-som, o material é a fonte das emissões acústicas ultra-sônicas. Os transdutores servem apenas como receptores. Em geral, a taxa de eventos de emissão acústica aumenta bruscamente logo antes da falha. Monitorando continuamente essas emissões, a carga estrutural pode ser removida a tempo de impedir falhas. Um exemplo importante dessa aplicação é na vigilância contínua de vasos de pressão.

EXEMPLO DE PROBLEMA 8.6

Calcule a fração da intensidade do feixe de raios X transmitido por uma placa de aço de baixo teor de carbono com 10 mm de espessura. Considere que a energia do feixe é de 100 keV. Devido à pequena quantidade de carbono e sua absorção inerentemente baixa de raios X, o aço pode ser aproximado como um ferro elementar.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 8.4 e o coeficiente de atenuação da Tabela 8.6,

$$I = I_0 e^{-\mu x},$$

ou

$$I/I_0 = e^{-\mu x}$$
$$= e^{-(0{,}293\ \text{mm}^{-1})(10\ \text{mm})}$$
$$= e^{-2{,}93} = 0{,}0534.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 8.7

(a) Dado que a velocidade do som é de 6.320 m/s e de 5.760 m/s no alumínio e no aço inoxidável 316, respectivamente, calcule a fração de um pulso ultra-sônico refletido enquanto trafega por uma interface ligada de uma placa de alumínio para uma placa de aço inoxidável 316.

(b) Calcule a fração refletida para a mesma interface, mas com o pulso trafegando na direção oposta, do aço inoxidável para o alumínio. (A densidade do aço inoxidável 316 é de $7{,}85 \times 10^6$ g/m^3.)

SOLUÇÃO

(a) Usando os dados de densidade do enunciado do problema e do Apêndice 1, podemos calcular a impedância acústica de cada meio ($Z_i = \rho_i V_i$) como

$$Z_{\text{Al}} = (2{,}70 \times 10^6\ \text{g/m}^3)(6.320\ \text{m/s})$$
$$= 17{,}1 \times 10^9\ \text{g/(m}^2\,\text{s)}.$$

e

$$Z_{\text{st}} = (7{,}85 \times 10^6\ \text{g/m}^3)(5.760\ \text{m/s})$$
$$= 45{,}2 \times 10^9\ \text{g/(m}^2\,\text{s)}.$$

Então, a Equação 8.5 fornece

$$I_r/I_i = [(Z_{\text{st}} - Z_{\text{Al}})/(Z_{\text{st}} + Z_{\text{Al}})]^2$$
$$= [(45{,}2 - 17{,}1)/(45{,}2 + 17{,}1)]^2 = 0{,}203.$$

(b) Para a direção reversa de tráfego do pulso ultra-sônico,

$$[I_r/I_i = [(Z_{\text{Al}} - Z_{\text{st}})/(Z_{\text{Al}} + Z_{\text{st}})]^2$$
$$= [(17{,}1 - 45{,}2)/(17{,}1 + 45{,}2)]^2 = 0{,}203.$$

Nota: Devido à natureza da Equação 8.5, o resultado é o mesmo para a transmissão do pulso ultra-sônico pela interface a partir de cada direção.

PROBLEMA PRÁTICO 8.6

Para um feixe de raios X de 100 keV, calcule a fração da intensidade do feixe transmitida por uma placa de

10 mm de espessura de **(a)** titânio e **(b)** chumbo. (Veja o Exemplo de Problema 8.6.)

PROBLEMA PRÁTICO 8.7

Com os dados do Exemplo de Problema 8.7 e ρ_{H_2O} = 1,00 x 10^6 g/m^3 e V_{H_2O} = 1.483 m/s, calcule a fração de um pulso ultra-sônico refletido da superfície de uma placa de alumínio em um banho de imersão em água.

8.5 Análise de falhas e prevenção

Análise e prevenção de falhas são componentes importantes da aplicação dos materiais em projetos de engenharia. Agora existe uma metodologia estabelecida, sistemática, para a **análise de falhas** dos materiais da engenharia. A questão relacionada à **prevenção de falhas** é igualmente importante para evitar futuros desastres. Questões éticas e legais estão levando o campo da ciência e engenharia dos materiais para um papel central no tópico mais amplo do projeto de engenharia.

Um grande espectro dos modos de falha já foi identificado.

1. A **fratura dúctil** é observada em um grande número de falhas que ocorrem nos metais devido à 'sobrecarga' (ou seja, levar um material além do limite elástico e, subseqüentemente, à fratura). O resultado microscópico da fratura dúctil aparece na Figura 8.4a.

2. A **fratura frágil**, mostrada na Figura 8.4b, é caracterizada pela rápida propagação de trincas sem deformação plástica significativa em uma escala macroscópica.

O MUNDO DOS MATERIAIS

Análise da falha do Titanic

Vemos neste capítulo tanto a utilidade quanto a necessidade de analisar as falhas em engenharia. Essa informação pode ajudar a impedir a recorrência desses desastres. Em outros casos, a análise pode ter uma finalidade principalmente histórica, oferecendo informações sobre a natureza de uma catástrofe famosa do passado. Um exemplo desses casos está disponível para um dos eventos mais dramáticos do século XX, o afundamento do *Titanic*, da Royal Mail Ship, na noite de 12 de abril de 1912, durante sua viagem inicial pelo Atlântico Norte, da Inglaterra para Nova York. Os destroços não foram descobertos antes de 1º de setembro de 1985, quando Robert Ballard os observou no fundo do oceano a uma profundidade de 3.700 m. Durante uma expedição aos destroços em 15 de agosto de 1996, pesquisadores recuperaram um pouco de aço do casco do navio, permitindo a análise metalúrgica na Universidade de Missouri–Rolla.

(Cortesia da Paramount Pictures e Twentieth Century Fox.)

A análise geral da falha é simples. O *Titanic* afundou porque atingiu um *iceberg* de três a seis vezes maior que o próprio navio. Os seis compartimentos dianteiros do navio foram rompidos, levando à inundação que fez com que ele afundasse em menos de 3 horas, com uma perda de mais de 1.500 vidas. No entanto, existe algum benefício com a inspeção mais de perto do material com o qual o casco do navio foi construído. A análise química do aço mostrou que ele era semelhante ao do aço 1020 contemporâneo, definido no Capítulo 11 como um aço comum, de baixo teor de carbono, consistindo principalmente de ferro com 0,20% p de carbono. A tabela a seguir, da análise da universidade citada, mostra que o comportamento mecânico da liga do casco do *Titanic* também é semelhante ao do aço 1020, embora o material do navio tenha um limite de escoamento ligeiramente menor e um maior alongamento na fratura associado a um tamanho de grão médio maior (aproximadamente 50 μm contra aproximadamente 25 μm).

Mais importante do que as propriedades de tração básicas, a temperatura de transição de dúctil para frágil, medida em ensaios de impacto Charpy do aço do *Titanic,* é muito mais alta do que a dos aços contemporâneos. Os aços modernos nessa faixa de composição costumam ter conteúdo de manganês mais alto e de enxofre mais baixo. A razão Mn:S significativamente mais alta reduz bastante a temperatura de transição de dúctil para frágil. Tal tempe-

ratura de transição, medida em uma energia de impacto de 20 J, é de –27 °C para uma liga contemporânea comparável e é de 32 °C e 56 °C para os corpos-de-prova do *Titanic* cortados em direções longitudinal e transversa, respectivamente, à configuração do casco. Dado que a temperatura da água do mar no momento da colisão era de –2 °C, a seleção de materiais contribuiu claramente para a falha. Por outro lado, a escolha não foi imprópria para a primeira parte do século XX. O aço do *Titanic* provavelmente foi a melhor chapa de navio de aço carbono disponível na época. Além da seleção de liga significativamente melhor, os passageiros de navios contemporâneos têm o benefício de auxílios navegacionais superiores, que diminuem a probabilidade dessas colisões. Finalmente, é importante observar que o navio irmão do *Titanic*, o *Olympic*, teve uma carreira bem-sucedida de mais de 20 anos com um aço de casco semelhante, mas nunca se chocou com um iceberg grande.

Comparação das propriedades de tensão do aço do *Titanic* e o SAE 1020

Propriedade	Titanic	SAE 1020
Limite de escoamento	193 Mpa	207 Mpa
Limite de resistência à tração	417 Mpa	379 MPa
Alongamento	29%	26%
Redução na área	57%	50%

Fonte: K. Felkins, H. P. Leigh, Jr. e A. Jankovic, *Journal of Materials*, jan. 1998, pp. 12–18.

3. A **falha por fadiga** por um mecanismo de crescimento lento da trinca resulta em uma superfície de fratura de fadiga típica com 'marcas de praia', mostrada na Figura 8.14.

4. A **falha por fadiga por corrosão** é devida às ações combinadas de um esforço cíclico e um ambiente corrosivo. Em geral, a resistência à fadiga do metal será diminuída na presença de um ambiente químico agressivo.

5. A **trinca por corrosão por tensão** (SCC) é outro mecanismo combinado de falha mecânica e química, em que uma tensão de tração não-cíclica (abaixo do limite de escoamento) leva à iniciação e à propagação da fratura em um ambiente químico relativamente brando. As trincas por corrosão por tensão podem ser intergranulares, transgranulares ou uma combinação dos dois.

6. A **falha por desgaste** é um termo que abrange uma grande faixa de fenômenos complexos de danos relacionados à superfície. Tanto o dano da superfície quanto os fragmentos do desgaste podem constituir falha de materiais voltados para aplicações de contato deslizante.

7. A **falha por erosão líquida** é uma forma especial de dano por desgaste em que um líquido é responsável pela remoção do material. O dano por erosão líquida normalmente resulta em uma região superficial esburacada ou tipo favo de mel.

8. A **fragilização por metal líquido** envolve o material que perde algum grau de ductilidade ou a fratura abaixo de seu limite de escoamento, em conjunto com sua superfície sendo molhada por um metal líquido com ponto de fusão mais baixo.

9. A **fragilização por hidrogênio** talvez seja a forma mais notória de falha catastrófica nos aços de alta resistência. Algumas partes por milhão de hidrogênio dissolvidas nesses materiais podem produzir uma pressão interna substancial, levando a minúsculas trincas e à perda de ductilidade.

10. As **falhas por fluência e ruptura por tensão** foram introduzidas na Seção 6.5. Falhas desse tipo podem ocorrer próximo à temperatura ambiente para muitos polímeros e certos metais com baixo ponto de fusão, como chumbo, mas podem ocorrer acima de 1.000 °C em muitas cerâmicas e certos metais com alto ponto de fusão, como as superligas.

11. **Falhas complexas** são aquelas em que a falha ocorre pela ação seqüencial de dois mecanismos de fratura distintos. Um exemplo seria a trinca inicial devido à trinca de corrosão por tensão e, depois, a falha definitiva pela fadiga após uma carga cíclica ser introduzida simultaneamente à remoção do ambiente corrosivo.

Uma seqüência sistemática de procedimentos tem sido desenvolvida para a análise da falha de um material da engenharia. Embora a metodologia específica varie com a falha específica, os componentes principais da investigação e análise são dados na Tabela 8.7. Com relação à análise de falha, a *mecânica da fratura* (Seção 8.2) forneceu uma base quantitativa para avaliar a confiabilidade estrutural. Vale a pena observar que os valores de tenacidade à fratura para diversos metais e ligas variam entre 20 e 200 MPa $\sqrt{m}$. Os valores de tenacidade à fratura para cerâmicas e vidro normalmente estão na faixa de 1 a 9 MPa $\sqrt{m}$, os valores para polímeros normalmente estão entre 1 e 4 MPa $\sqrt{m}$, e os valores para compósitos normalmente estão entre 10 e 60 MPa $\sqrt{m}$.

Finalmente, é importante observar que os projetos em engenharia podem ser melhorados aplicando-se os conceitos de análise de falha à prevenção de falhas. Um exemplo importante dessa técnica é usar projetos sem descontinuidades estruturais que possam servir como concentradores de tensão.

Tabela 8.7 Principais componentes da metodologia da análise de falhas

Coleção de dados e amostras
Exame preliminar da peça que falhou
Ensaio não-destrutivo
Ensaio mecânico
Seleção, preservação e limpeza de superfícies de fratura
Exame macroscópico (1 a 100×) das superfícies de fratura
Exame microscópico (> 100×) das superfícies de fratura
Aplicação da mecânica de fratura
Ensaio de serviço simulado
Análise da evidência, formulação de conclusões e redação de relatório

Fonte: *ASM Handbook*, Vol. 11: *Failure Analysis and Prevention*, Ohio: ASM International, Materials Park, 1986.

RESUMO

Ao discutir o comportamento mecânico e térmico dos materiais nos capítulos 6 e 7, encontramos diversos exemplos de falha. Neste capítulo, estudamos sistematicamente uma série de exemplos adicionais. O ensaio de impacto de um corpo-de-prova com corte fornece uma medida da energia de impacto, um análogo da resiliência (a área sob a curva de tensão *versus* deformação). O acompanhamento da energia de impacto sobre uma faixa de temperaturas ajuda a identificar a temperatura de transição de dúctil para frágil de ligas de metal ccc, incluindo aços estruturais comuns.

Uma introdução à mecânica da fratura fornece um parâmetro de material especialmente útil e quantitativo, a tenacidade à fratura. Para aplicações de projeto de ligas metálicas, a tenacidade à fratura ajuda a definir o tamanho de defeitos crítico na fronteira entre o limite de resistência geral mais desejável e a fratura catastrófica rápida. As técnicas de aumento da tenacidade por transformação envolvem o projeto de engenharia em escala microestrutural para melhorar a tenacidade à fratura das cerâmicas tradicionalmente frágeis.

As ligas metálicas e os polímeros de engenharia apresentam fadiga, uma queda na resistência como resultado de esforços cíclicos. A mecânica da fratura pode fornecer um tratamento quantitativo do enfoque da falha, pois as trincas aumentam de tamanho com esses ciclos de tensão repetitivos. Certas cerâmicas e vidros apresentam fadiga estática, que é devida à reação química com a umidade atmosférica, em vez de um carregamento cíclico.

Ensaios não-destrutivos, ou seja, a avaliação dos materiais sem prejudicar sua utilidade, são criticamente importantes na identificação de falhas potencialmente graves nos materiais de engenharia. Muitas técnicas estão disponíveis, mas a radiografia e o ensaio ultra-sônico são os principais exemplos.

Em geral, a análise de falhas é a metodologia sistemática para determinar quais, dentre uma grande faixa de modos de falha, estão operando para um material específico. A prevenção de falha usa o conhecimento fornecido pela análise de falha para evitar futuros desastres.

PRINCIPAIS TERMOS

REFERÊNCIAS

ASHBY, MF; JONES, DRH. *Engineering Materials — An Introduction to Their Properties and Applications*, 2. ed. Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1996.

ASM Handbook, vol. 11: *Failure Analysis and Prevention*, Ohio: ASM International, Materials Park, 2002.

ASM Handbook, vol. 17: *Nondestructive Evaluation and Quality Control*, Ohio: ASM International, 1989.

CHIANG, Y; BIRNIE III, DP; KINGERY, W D. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

Engineered Materials Handbook, Desk Ed., Ohio: ASM International, Materials Park, 1995.

PROBLEMAS

Seção 8.1 • Energia de impacto

8.1. Quais das ligas da Tabela 8.1 você acha que exibiriam o comportamento de transição de dúctil para frágil? (Dê a base para sua seleção.)

P **8.2.** A relação entre a temperatura de serviço e a seleção de uma liga em um projeto de engenharia pode ser ilustrada pelo caso a seguir. **(a)** Para as ligas de Fe–Mn–0,05 C da Figura 8.3b, desenhe a temperatura de transição de dúctil para frágil (indicada pelo aumento vertical abrupto na energia de impacto) em função do percentual de Mn. **(b)** Usando o gráfico de (a), estime o nível percentual de Mn (com uma precisão de 0,1%) necessário para produzir uma temperatura de transição de dúctil para frágil de exatamente 0 °C.

P **8.3.** Assim como no Problema 8.2, estime o nível percentual de Mn (com precisão de 0,1%) necessário para produzir uma temperatura de transição de dúctil para frágil de –25 °C na série da liga de Fe–Mn–0,05 C da Figura 8.3b.

8.4. Os dados a seguir foram obtidos de uma série de ensaios de impacto Charpy em determinado aço estrutural. **(a)** Faça um gráfico da energia de impacto em função da temperatura. **(b)** Qual é a temperatura de transição de dúctil para frágil, determinada como correspondente à média das energias de impacto máxima e mínima?

Temperatura (°C)	Energia de impacto (J)
100	84,9
60	82,8
20	81,2
0	77,9
–20	74,5
–40	67,8
–60	50,8
–80	36,0
–100	28,1
–140	25,6
–180	25,1

Seção 8.2 • Tenacidade à fratura

8.5. Calcule a espessura do corpo-de-prova necessária para tornar válida a suposição de deformação plana usada no Exemplo de Problema 8.2.

P **8.6.** Gere um gráfico de projeto semelhante àquele mostrado na Figura 8.6 para um aço de vaso de pressão com LE = 1.000 MPa e K_{IC} = 170 MPa $\sqrt{m}$. Por conveniência, use a escala logarítmica para o tamanho da falha e cubra uma faixa de tamanhos de falha de 0,1 a 100 mm.

P **8.7.** Repita o Problema 8.6 para uma liga de alumínio com LE = 400 MPa e K_{IC} = 25 MPa $\sqrt{m}$.

8.8. O tamanho de defeito crítico corresponde à transição entre o limite de resistência geral e a fratura rápida. Se a tenacidade à fratura de um aço de alta resistência puder ser aumentada em 50% (de 100 para 150 MPa $\sqrt{m}$) sem mudança em limite de escoamento de 1.250 MPa, por qual porcentagem seu tamanho de defeito crítico é alterado?

8.9. Um programa de ensaios não-destrutivos para um componente de projeto usando o aço 1040 da Tabela 6.2 pode garantir que não haverá defeitos maiores que 1 mm. Se esse aço tiver uma tenacidade à fratura de 120 MPa $\sqrt{m}$, esse programa de inspeção pode impedir a ocorrência da fratura rápida?

8.10. O programa de ensaios não-destrutivos no Problema 8.9 seria adequado para a liga de ferro fundido rotulada com 6(b) na Tabela 6.2, dada uma tenacidade à fratura de 15 MPa $\sqrt{m}$?

8.11. Um rotor de turbina de nitreto de silício fratura a um nível de tensão de 300 MPa. Estime o tamanho do defeito responsável por essa falha.

8.12. Estime o tamanho do defeito responsável pela falha de um rotor de turbina feito de alumina, que fratura a um nível de tensão de 300 MPa.

8.13. Estime o tamanho do defeito responsável pela falha de um rotor de turbina feito de zircônia

parcialmente estabilizada, que fratura em um nível de tensão de 300 MPa.

8.14. Desenhe a tensão de quebra para o MgO em função do tamanho de defeito, a, em uma escala logarítmica usando a Equação 8.1 e considerando $Y = 1$. Cubra uma faixa de a de 1 a 100 mm. (Veja a Tabela 8.3 para os dados de tenacidade à fratura e observe a aparência da Figura 8.6.)

8.15. Para apreciar os valores relativamente baixos da tenacidade à fratura para cerâmicas tradicionais, desenhe, em um único gráfico, a tensão de quebra em função do tamanho de defeito, a, para uma liga de alumínio com um K_{IC} de 30 MPa $\sqrt{m}$ e carbeto de silício (veja a Tabela 8.3). Use a Equação 8.1 e considere $Y = 1$. Cubra uma faixa de a de 1 a 100 mm em uma escala logarítmica. (Observe também o Problema 8.14.)

8.16. Para avaliar a tenacidade à fratura melhorada da nova geração de cerâmicas estruturais, superponha um gráfico da tensão de quebra em função do tamanho de defeito para a zircônia parcialmente estabilizada ao resultado para o Problema 8.15.

8.17. Alguns valores de mecânica de fratura são dados na Tabela 8.3. Faça um gráfico da tensão de quebra para o polietileno de baixa densidade em função do tamanho de defeito, a (em uma escala logarítmica), usando a Equação 8.1 e considerando $Y = 1$. Cubra uma faixa de a de 1 a 100 mm. (Observe a Figura 8.6.)

8.18. Superponha um gráfico da tensão de quebra para o polietileno de alta densidade e o polímero ABS ao resultado do Problema 8.17.

8.19. Calcule a tensão de quebra para uma haste de ABS com um tamanho de defeito superficial de 100 μm.

8.20. Um programa de ensaios não-destrutivos pode garantir que uma peça de poliéster termoplástico não terá defeitos com tamanhos maiores que 0,1 mm. Calcule a tensão de serviço máxima disponível com esse polímero de engenharia.

Seção 8.3 • Fadiga

8.21. No Problema 6.41, um ferro dúctil foi avaliado para uma aplicação de vaso de pressão. Para essa liga, determine a pressão máxima à qual o vaso pode ser pressurizado repetidamente sem produzir uma falha por fadiga.

8.22. Repita o Problema 8.21 para o ferro dúctil do Problema 6.42.

8.23. Um aço estrutural com uma tenacidade à fratura de 60 Mpa $\sqrt{m}$ não possui trinca na superfície com mais de 3 mm de extensão. Quanto (em %) essa trinca superficial maior precisa crescer antes que o sistema experimente uma fratura rápida sob uma tensão aplicada de 500 MPa?

8.24. Para as condições dadas no Problema 8.23, calcule a % de aumento no tamanho da trinca se a tensão aplicada no projeto estrutural for 600 MPa.

8.25. A aplicação de um fio de cobre C11000 em um projeto de circuito de controle envolve o carregamento cíclico por longos períodos nas temperaturas elevadas de uma fábrica em produção. Use os dados da Figura 8.15b para especificar um limite de temperatura superior para garantir uma resistência à fadiga de pelo menos 100 MPa para uma vida sob tensão de 10^7 ciclos.

8.26. **(a)** O trem de pouso em uma aeronave comercial experimenta uma carga de impulso na aterrissagem. Considerando seis dessas aterrissagens em média por dia, quanto tempo levaria antes que o trem de pouso fosse sujeito a 10^8 ciclos de carga? **(b)** O virabrequim em determinado automóvel gira, em média, a 2.000 rotações por minuto por um período de 2 h por dia. Quanto tempo levaria antes que o virabrequim estivesse sujeito a 10^8 ciclos de carga?

8.27. Na análise de um material para implante de quadril para identificar possíveis danos por fadiga, é importante observar que uma pessoa, em média, dá 4.800 passos por dia. Quantos ciclos de esforço essa pessoa produziria em **(a)** 1 ano e em **(b)** 10 anos? (Observe o Problema 6.7.)

8.28. Na análise de um material para implante de quadril para identificar possíveis danos por fadiga, quando usado por um atleta ativo, descobrimos que ele, em média, caminha ou corre 10.000 passos por dia. Quantos ciclos de esforço essa pessoa ativa produziria em **(a)** 1 ano e em **(b)** 10 anos? (Observe o Problema 6.8.)

8.29. O tempo para fratura para uma fibra de vidro de sílica a +50 °C é de 10^4 s. Qual será o tempo para fratura em temperatura ambiente (25 °C)? Suponha a mesma energia de ativação dada no Exemplo de Problema 8.5.

8.30. Para ilustrar a natureza muito rápida da reação da água com os vidros de silicatos acima de 150 °C, calcule o tempo para fratura da fibra de sílica vítrea do Problema 8.29 a 200 °C.

P **8.31**. Um pequeno vaso de pressão é fabricado a partir de um polímero de acetal. A tensão na parede do vaso é

$$\sigma = \frac{pr}{2t},$$

onde p é a pressão interna, r é o raio externo da esfera e t é a espessura da parede. Para o vaso em questão, r = 30 mm e t = 2 mm. Qual é a pressão interna permissível máxima para esse projeto se a aplicação estiver à temperatura ambiente e a tensão da parede for apenas de tração (devido às pressurizações internas que ocorrerão não mais do que 10^6 vezes)? (Veja os dados relevantes na Figura 8.21.)

P **8.32**. Calcule a pressão interna máxima permissível para o projeto no Problema 8.31 se todas as condições forem as mesmas, exceto que você está certo de que não haverá mais do que 10.000 pressurizações.

Seção 8.4 • Ensaios não-destrutivos

8.33. Ao realizar a radiografia de um aço, considere que o filme pode detectar uma variação na intensidade da radiação representada por $\Delta I/I_0$ = 0,001. Que variação de espessura poderia ser detectada usando esse sistema para a inspeção de uma chapa de aço de 12,5 mm de espessura usando um feixe de 100 keV?

8.34. Uma boa regra prática para realizar inspeções por radiografia é que o corpo-de-prova deve ter de cinco a oito vezes a espessura a meio valor ($t_{1/2}$) do material, onde $t_{1/2}$ é definido como o valor de espessura correspondente a um valor de I/I_0 de 0,5. Calcule a faixa de espessura do corpo-de-prova apropriada para o titânio inspecionado por um feixe de 100 keV.

8.35. Usando a base do Problema 8.34, calcule a faixa de espessura apropriada do corpo-de-prova para o tungstênio inspecionado por um feixe de 100 keV.

8.36. Usando a base do Problema 8.34, calcule a faixa de espessura apropriada do corpo-de-prova para o ferro inspecionado por **(a)** um feixe de 100 keV e **(b)** um feixe de 1 MeV.

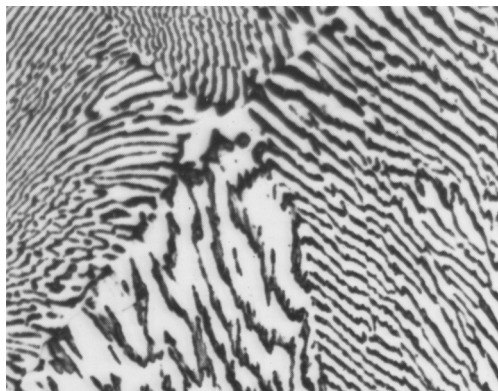
8.37. Suponha que a geometria do ensaio ultra-sônico de eco de pulso ilustrado na Figura 8.23 represente uma amostra de alumínio da seguinte forma: superfície frontal do transdutor para amostra = 25 mm, profundidade do defeito = 10 mm, e espessura total da amostra = 20 mm. Usando dados do Exemplo de Problema 8.7 e do Problema Prático 8.7, calcule o atraso de tempo entre o pulso inicial e **(a)** o eco da superfície frontal, **(b)** o eco do defeito e **(c)** o eco da superfície posterior.

8.38. Para a configuração de teste específica dada no Problema 8.37, calcule as intensidades relativas dos ecos da **(a)** superfície frontal, **(b)** defeito e **(c)** superfície posterior. (Considere $I_{inicial}$ = 100%, área do defeito = 1/3 área do feixe e defeito a ser preenchido com ar, Z_{ar} = 0.)

8.39. Para uma inspeção radiográfica da placa do Problema 8.37 usando um feixe de 100 keV, calcule a % de mudança em I/I_0 entre as áreas com e sem defeito, dado que o efeito do defeito é reduzir a espessura efetiva da placa em 10 μm.

8.40. Dado o resultado do Problema 8.39, comente sobre a vantagem relativa do ensaio ultra-sônico para a inspeção de defeitos nessa amostra.

Capítulo
9

Diagramas de fases — desenvolvimento de microestruturas em equilíbrio

A microestrutura de uma solda macia 'eutética' resfriada lentamente (≈38% p Pb–62% p Sn) consiste de uma estrutura lamelar de solução sólida rica em estanho (branca) e solução sólida rica em chumbo (escura), 375X. (De ASM Handbook*, vol. 3: Alloy Phase Diagrams, Ohio: ASM International, 1992.)*

Desde o início deste livro, vimos que o conceito fundamental da ciência dos materiais é que as propriedades dos materiais seguem suas estruturas atômica e microscópica. A dependência das propriedades de transporte e mecânicas com a estrutura em escala atômica foi vista nos capítulos 5 e 6. Para apreciar totalmente a natureza das muitas propriedades sensíveis à microestrutura dos materiais da engenharia, temos de gastar algum tempo explorando as formas como a microestrutura é desenvolvida. Uma ferramenta importante nessa exploração é o *diagrama de fases*, que é um mapa que nos guiará na resposta à pergunta geral: que microestrutura deverá existir em determinada temperatura para determinada composição de material? Essa é uma questão com uma resposta específica, baseada, em parte, na natureza de equilíbrio do material. O próximo capítulo, que lida com o tratamento térmico dos materiais, está bastante relacionado. Há ainda outras questões relacionadas a serem discutidas no Capítulo 10: "Com que velocidade a microestrutura se formará em determinada temperatura?" e "Que histórico de temperatura *versus* tempo resultará em uma microestrutura ideal?"

A discussão sobre desenvolvimento microestrutural por meio de diagramas de fases começa com a *regra das fases*, que identifica o número de fases microscópicas associadas a determinada *condição de estado*, um conjunto de valores para temperatura, pressão e outras variáveis que descrevem a natureza do material. Depois, descreveremos os diversos diagramas de fases característicos para sistemas de materiais típicos. Especificamente, desejaremos identificar a composição e a quantidade de cada fase presente. A *regra da alavanca* será usada para quantificar nossa interpretação desses diagramas de fases. Com essas ferramentas em mãos, poderemos ilustrar casos típicos de desenvolvimento microestrutural. Os diagramas de fases para diversos materiais de engenharia comercialmente importantes são apresentados neste capítulo. A discussão mais detalhada é reservada para o diagrama do Fe–Fe_3C, que é a base para grande parte da indústria do ferro e do aço.

9.1 A regra das fases

Neste capítulo, quantificaremos a natureza das microestruturas. Começamos com definições de termos dos quais você precisa a fim de entender a discussão a seguir.

Uma **fase** é uma porção química e estruturalmente homogênea da microestrutura. Uma microestrutura monofásica pode ser policristalina (por exemplo, a Figura 9.1), mas cada grão cristalino difere apenas na orientação cristalina, e não na composição química. É preciso distinguir fase de **componente**, que é uma substância química distinta da qual a fase é formada. Por exemplo, descobrimos na Seção 4.1 que o cobre e o níquel têm natureza tão semelhantes que são completamente solúveis entre si em quaisquer proporções de liga (por exemplo, a Figura 4.2). Para tal sistema, existe uma única fase (uma solução sólida) e dois componentes (Cu e Ni). Para sistemas que envolvem compostos em vez de elementos, os compostos podem ser componentes. Por exemplo, MgO e NiO formam

soluções sólidas de maneira semelhante à do Cu e do Ni (veja a Figura 4.5). Nesse caso, os dois componentes são MgO e NiO. Conforme indicado na Seção 4.1, a solubilidade sólida é limitada para muitos sistemas. Para certas composições, o resultado são duas fases, cada uma mais rica em um componente diferente. Um exemplo clássico é a estrutura da perlita, mostrada na Figura 9.2, que consiste em camadas alternadas da ferrita e cementita. A ferrita é o Fe α com uma pequena quantidade de cementita em solução sólida. A cementita é quase Fe_3C puro. Os componentes, então, são Fe e Fe_3C.

Descrever a fase ferrita como Fe α com cementita em solução sólida é apropriado em termos da nossa definição dos componentes para esse sistema. Na escala atômica, porém, a solução sólida consiste em átomos de carbono dissolvidos intersticialmente na rede cristalina do Fe α. O componente Fe_3C não se dissolve como uma unidade molecular discreta, o que geralmente é verdadeiro para compostos em solução sólida.

Um terceiro termo pode ser definido em relação à *fase* e ao *componente*. Os **graus de liberdade** são o número de variáveis independentes disponíveis ao sistema. Por exemplo, um metal puro precisamente em seu ponto de fusão tem dois graus de liberdade. Nessa condição, ou **estado**, o metal existe em duas fases em equilíbrio (ou seja, nas fases sólida e líquida simultaneamente).

Figura 9.1 Microestrutura monofásica do molibdênio comercialmente puro, 200x. Embora haja muitos grãos nessa microestrutura, cada grão tem a mesma composição uniforme. (De *Metals Handbook*, 8. ed., *Atlas of Microstructures*, Ohio: American Society for Metals, vol. 7, 1972.)

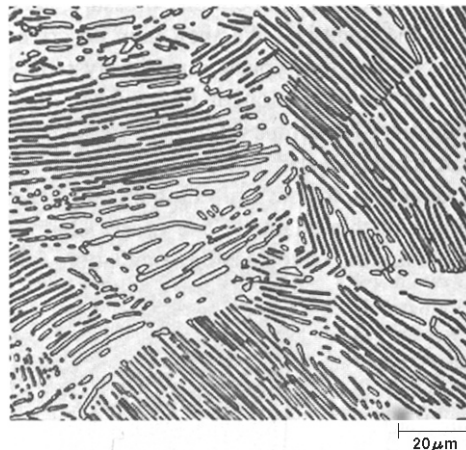



Figura 9.2 Microestrutura bifásica da perlita encontrada em um aço com 0,8% p C, 500x. Esse conteúdo de carbono é uma média do conteúdo de carbono em cada uma das camadas alternadas da ferrita (com <0,02% p C) e da cementita (um composto, Fe_3C, que contém 6,7% p C). As camadas mais estreitas são a fase cementita. (De *Metals Handbook*, 9. ed., *Metallography and Microstructures*, Ohio: American Society for Metals, vol. 9, 1985.)

Qualquer aumento na temperatura mudará o estado da microestrutura. (Toda a fase sólida se fundirá e se tornará parte da fase líquida.) De modo semelhante, até mesmo uma ligeira redução na temperatura solidificará completamente o material. As **variáveis de estado** importantes, sobre as quais o engenheiro de materiais tem controle no estabelecimento da microestrutura, são temperatura, pressão e composição.

A relação geral entre a microestrutura e essas variáveis de estado é dada pela **regra das fases de Gibbs**,* que, sem derivação, pode ser enunciada como

$$F = C - P + 2 \tag{9.1}$$

onde F é o número de graus de liberdade, C é o número de componentes e P é o número de fases.** O '2' na Equação 9.1 vem da limitação das variáveis de estado a duas (temperatura e pressão). Para a maioria dos processamentos de rotina dos materiais envolvendo sistemas condensados, o efeito da pressão é pequeno e podemos considerar a pressão como sendo fixa em 1 atm. Nesse caso, a regra das fases pode ser reescrita para refletir um grau de liberdade a menos:

$$F = C - P + 1 \tag{9.2}$$

* Josiah Willard Gibbs (1839–1903), físico norte-americano. Como professor de física matemática na Yale University, Gibbs era conhecido como um indivíduo quieto, que teve uma profunda contribuição para a ciência moderna por desenvolver quase isoladamente o campo da termodinâmica. Sua regra das fases foi um marco dessa realização.

** Essa derivação é elementar no campo da termodinâmica. Por enquanto, podemos considerar a regra das fases de Gibbs um fato experimental altamente útil. Para os que desejam seguir a derivação neste ponto, ela é fornecida no capítulo sobre termodinâmica disponível no site do livro.

Para o caso do metal puro em seu ponto de fusão, $C = 1$ e $P = 2$ (sólido + líquido), dando $F = 1 - 2 + 1 = 0$, como tínhamos observado anteriormente. Para um metal com uma única impureza (ou seja, com dois componentes), as fases sólida e líquida normalmente podem coexistir em uma faixa de temperaturas (ou seja, $F = 2 - 2 + 1 = 1$). O único grau de liberdade significa simplesmente que podemos manter essa microestrutura em duas fases enquanto variamos a temperatura do material. No entanto, só temos uma variável independente ($F = 1$). Variando a temperatura, variamos indiretamente as composições das fases individuais. A composição, então, é uma variável dependente. Tal informação, que pode ser obtida a partir da regra das fases de Gibbs, é mais útil, mas também é difícil de avaliar sem o auxílio visual dos diagramas de fases. Assim, agora apresentaremos esses mapas fundamentalmente importantes.

Nosso primeiro exemplo de um diagrama de fases simples é dado na Figura 9.3. O diagrama de fases de um componente (Figura 9.3a) resume as fases presentes para a H_2O como uma função da temperatura e da pressão. Para a pressão fixa de 1 atm, encontramos uma única escala vertical de temperatura (Figura 9.3b), rotulada com as temperaturas de transformação apropriadas que resumem nossa experiência comum de que a H_2O sólida (gelo) se transforma em H_2O líquida (água) a 0 °C e que a água se transforma em H_2O gasosa (vapor) a 100 °C. Mais relevante para a engenharia dos materiais, a Figura 9.4 contém uma ilustração semelhante para o ferro puro. Como os materiais da engenharia práticos normalmente são impuros, a seguir discutiremos os diagramas de fases, em um sentido mais geral, para o caso de mais de um componente.

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.1

A 200 °C, uma liga de solda Pb–Sn 50:50 existe como duas fases, um sólido rico em chumbo e um líquido rico em estanho. Calcule os graus de liberdade para essa liga e comente seu significado prático.

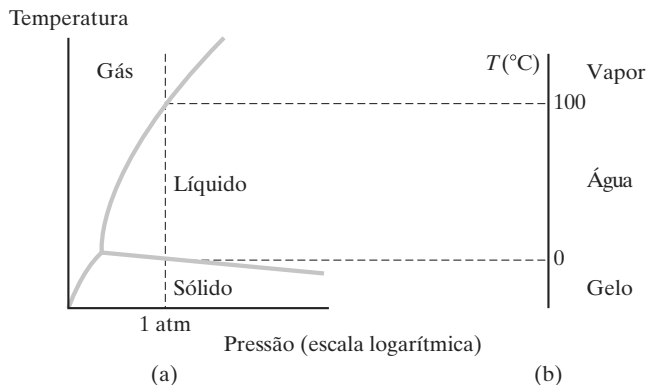



Figura 9.3 (a) Representação esquemática do diagrama de fases de um componente para a H_2O. (b) Uma projeção da informação do diagrama de fases em 1 atm gera uma escala de temperatura rotulada com as conhecidas temperaturas de transformação para a H_2O (fusão a 0 °C e ebulição a 100 °C).

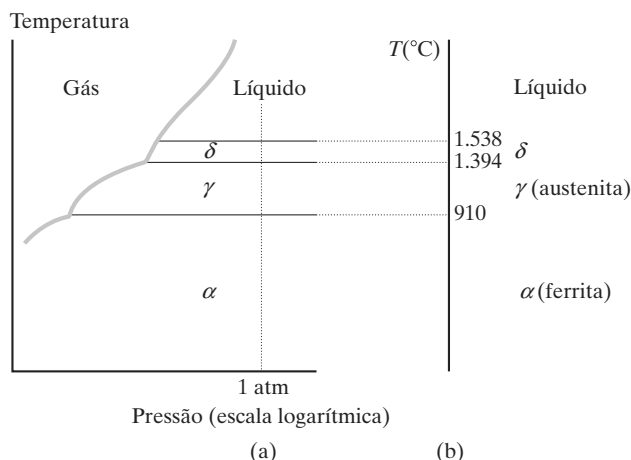



Figura 9.4 (a) Esquema do diagrama de fases de um componente para o ferro puro. (b) Uma projeção da informação do diagrama de fases em 1 atm gera uma escala de temperatura rotulada com temperaturas de transformação importantes para o ferro. Essa projeção se tornará uma extremidade dos importantes diagramas binários, como aquele mostrado na Figura 9.19.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 9.2 (ou seja, supondo uma pressão constante de 1 atm sobre a liga), obtemos

$$F = C - P + 1$$

Existem dois componentes (Pb e Sn) e duas fases (sólida e líquida), dando

$$F = 2 - 2 + 1 = 1$$

Por uma questão prática, podemos reter essa microestrutura bifásica no aquecimento ou no resfriamento. No entanto, uma mudança de temperatura retira a 'liberdade' do sistema e precisa ser acompanhada de mudanças na composição. (A natureza da mudança na composição será ilustrada pelo diagrama de fase do Pb–Sn mostrado na Figura 9.16.)

PROBLEMA PRÁTICO 9.1

Calcule os graus de liberdade a uma pressão constante de 1 atm para **(a)** uma solução sólida de monofásica do Sn dissolvida no solvente Pb, **(b)** Pb puro abaixo de seu ponto de fusão, e **(c)** Pb puro em seu ponto de fusão. (Veja o Exemplo de Problema 9.1.)

9.2 O diagrama de fases

Um **diagrama de fases** é qualquer representação gráfica das variáveis de estado associadas às microestruturas por meio da regra de fases de Gibbs. Por uma questão prática, os diagramas de fases mais usados

pelos engenheiros de materiais são **diagramas binários**, que representam sistemas de dois componentes ($C = 2$ na regra da fase de Gibbs), e **diagramas ternários**, que representam sistemas de três componentes ($C = 3$). Neste livro, nossa discussão será restrita aos diagramas binários. Existe um grande número de sistemas binários importantes, que nos darão uma apreciação completa do poder da regra das fases e, ao mesmo tempo, evitaremos as complexidades envolvidas na obtenção de informações quantitativas dos diagramas ternários.

No site de apoio do livro há um manual de laboratório, no qual está disponível um experimento de diagrama de fases.

Nos exemplos a seguir, lembre-se de que os diagramas de fases são mapas. Especificamente, os diagramas binários são mapas das fases em equilíbrio associadas a diversas combinações de temperatura e composição. Nossa preocupação será ilustrar a mudança nas fases e a microestrutura associada que vem das mudanças nas variáveis de estado (temperatura e composição).

SOLUÇÃO SÓLIDA COMPLETA

Provavelmente, o tipo mais simples de diagrama de fases é aquele associado aos sistemas binários em que os dois componentes exibem **solução sólida completa** entre si nos estados sólido e líquido. Há referências anteriores a esse comportamento completamente miscível para Cu e Ni e para MgO e NiO. A Figura 9.5 mostra um diagrama de fases típico para esse sistema. Observe que o diagrama mostra a temperatura como a variável na escala vertical e a composição como a variável horizontal. Os pontos de fusão dos componentes A e B puros são indicados. Para temperaturas relativamente altas, qualquer composição terá se fundido completamente para dar origem a um **campo de fase** líquida, a região do diagrama de fase que corresponde à existência de um líquido e que é rotulada com L. Em outras palavras, A e B são completamente solúveis entre si no estado líquido. O que é incomum nesse sistema é que A e B também são completamente solúveis no estado sólido. As regras de Hume-Rothery (veja a Seção 4.1) indicam os critérios para esse fenômeno nos sistemas metálicos. Neste livro, geralmente encontraremos miscividade completa no estado líquido (por exemplo, o campo L na Figura 9.5). Existem, porém, alguns sistemas em que ocorre a imiscividade líquida. Óleo e água são um exemplo comum. Mais relevante à engenharia de materiais é a combinação de diversos líquidos de silicatos.

Em temperaturas relativamente baixas, existe um único campo de fase de solução sólida rotulado com

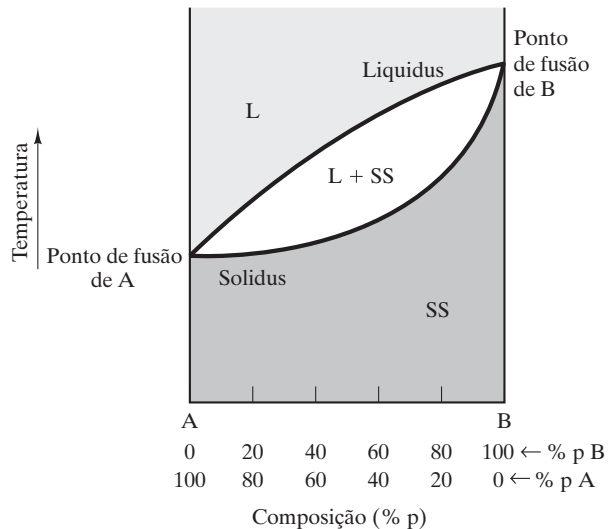



Figura 9.5 Diagrama de fases binário mostrando solução sólida completa. O campo da fase líquida é rotulado com L, e a solução sólida é designada com SS. Observe a região de duas fases rotulada com L + SS.

SS. Entre os dois campos monofásicos existe uma região bifásica rotulada com L + SS. O limite superior da região de duas fases é chamado de **linha liquidus** (ou seja, a linha acima da qual uma única fase líquida estará presente). O limite inferior da região de duas fases é chamado de **linha solidus** e é a linha abaixo da qual o sistema se solidificou completamente. Em um determinado **ponto de estado** (um par de valores de temperatura e composição) dentro da região de duas fases, um líquido rico em A existirá em equilíbrio com uma solução sólida rica em B. A composição de cada fase é estabelecida como mostra a Figura 9.6. A linha horizontal

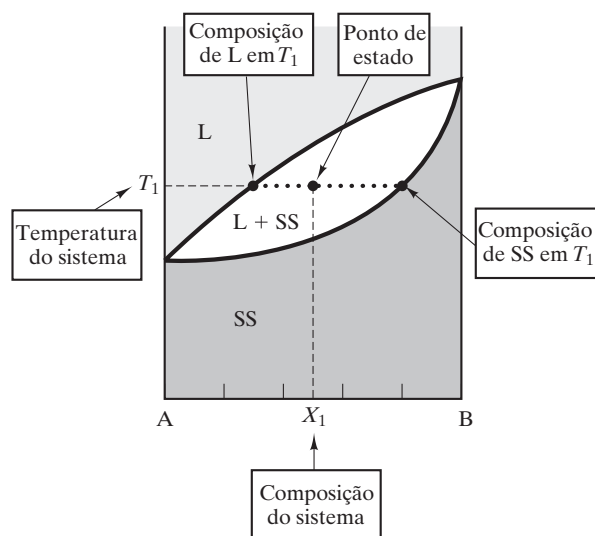



Figura 9.6 As composições das fases em uma região bifásica do diagrama de fases são determinadas pela linha de amarração (a linha horizontal que conecta as composições das fases na temperatura do sistema).

(temperatura constante) que passa pelo ponto de estado cruza as linhas liquidus e solidus. A composição da fase líquida é dada pelo ponto de interseção com a linha liquidus. De modo semelhante, a composição da solução sólida é estabelecida pelo ponto de interseção com a linha solidus. Essa linha horizontal que conecta as duas composições de fase é chamada de **linha de amarração**. Essa construção provará ser ainda mais útil na Seção 9.3, quando calcularmos as quantidades relativas das duas fases pela regra da alavanca.

A Figura 9.7 mostra a aplicação da regra das fases de Gibbs (Equação 9.2) a vários pontos nesse diagrama de fases. As discussões na Seção 9.1 agora podem ser apreciadas em termos de um resumo gráfico fornecido pelo diagrama de fases. Por exemplo, um **ponto invariante** (onde $F = 0$) ocorre no ponto de fusão do componente puro B. Nesse caso limite, o material se torna um sistema de um componente, e qualquer mudança de temperatura muda a microestrutura para somente líquido (para aquecimento) ou somente sólido (para resfriamento). Dentro da região bifásica (L + SS), existe um grau de liberdade. Uma mudança de temperatura é possível, mas, como a Figura 9.6 indica, as composições das fases não são independentes. Em vez disso, elas serão estabelecidas pela linha de amarração associada a determinada temperatura. Na região da solução sólida monofásica existem dois graus de liberdade; ou seja, temperatura e composição podem variar independentemente, sem alterar a natureza básica da microestrutura. A Figura 9.8 resume as microestruturas características das diversas regiões desse diagrama de fases.

De longe, a maior utilidade dos diagramas de fase na engenharia de materiais é para o uso dos materiais inorgânicos importantes às indústrias de metais e cerâmicas. As aplicações de polímero geralmente envolvem sistemas de um único componente e/ou estruturas fora do equilíbrio que não são adequadas à apresentação em diagramas de fases. O uso comum das fases de alta pureza na indústria de semicondutores também limita a utilização dos diagramas de fases. O sistema de Cu–Ni da Figura 9.9 é o exemplo clássico de um diagrama binário com solução sólida completa. Diversas ligas comerciais de cobre e níquel caem dentro desse sistema, incluindo uma superliga chamada Monel.

Figura 9.7 Aplicação da regra das fases de Gibbs (Equação 9.2) para vários pontos no diagrama de fases da Figura 9.5.

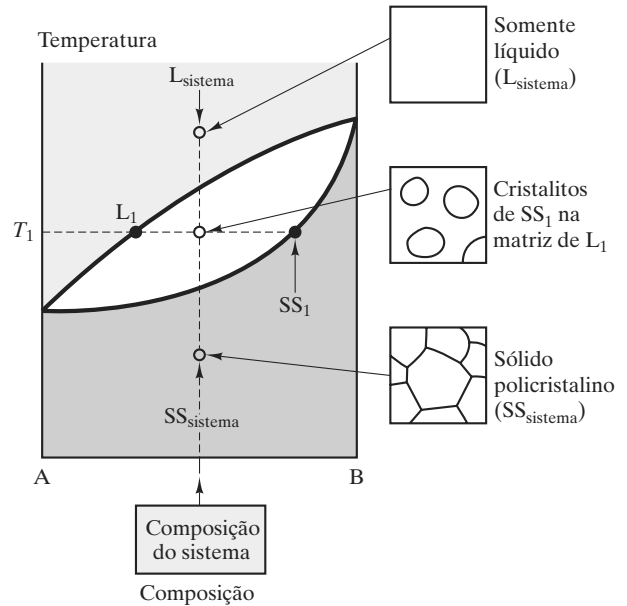



Figura 9.8 Diversas microestruturas características das diferentes regiões no diagrama de fases de uma solução sólida completa.

O sistema NiO–MgO (Figura 9.10) é um sistema cerâmico semelhante ao Cu–Ni (ou seja, exibe solução sólida completa). Enquanto as regras de Hume-Rothery (Seção 4.1) enfatizaram a solução sólida nos metais, o requisito de semelhança de cátions é uma base comparável para a solução sólida nessa estrutura de óxido (veja a Figura 4.5).

Observe que o eixo da composição para o diagrama de fases do NiO–MgO (e os outros diagramas de fases de cerâmica) é expresso em percentual molar em vez de percentual em peso. O uso do percentual molar não tem efeito sobre a validade dos cálculos da regra da alavanca que faremos na Seção 9.3. O único efeito sobre os resultados é que as respostas obtidas de tal cálculo são em frações molares, em vez de frações em peso.

DIAGRAMA EUTÉTICO SEM SOLUÇÃO SÓLIDA

Agora, passamos para um sistema binário que é o oposto daquele discutido. Alguns componentes são tão diferentes que a solubilidade entre eles é quase insignificante. A Figura 9.11 ilustra o diagrama de fases característico para tal sistema. Diversos aspectos distinguem esse diagrama daquele típico de solubilidade sólida

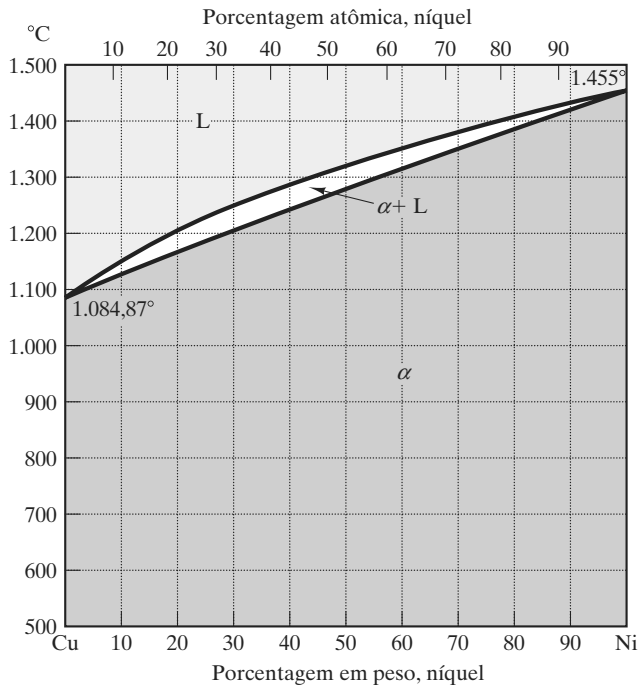



Figura 9.9 Diagrama de fases do Cu–Ni. (De *Metals Handbook*, 8. ed. *Metallography, Structures, and Phase Diagrams*, Ohio: American Society for Metals, , vol. 8, 1973; e *Binary Alloy Phase Diagrams,* T. B. Massalski (ed.). Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1986.)

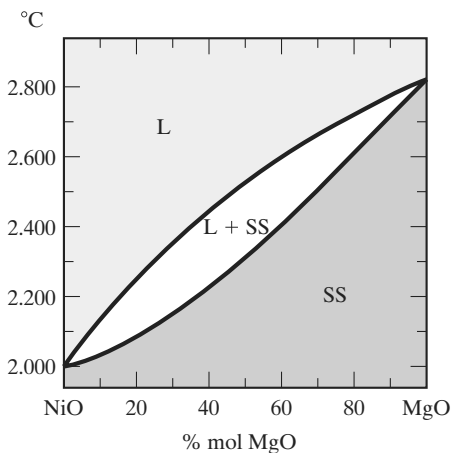



Figura 9.10 Diagrama de fases do NiO–MgO. (De *Phase Diagrams for Ceramists*, vol. 1, Ohio: American Ceramic Society, Columbus,1964.)

completa. Primeiro, é o fato de que, em temperaturas relativamente baixas, existe um campo de duas fases para sólidos puros A e B, consistentes com nossa observação de que os dois componentes (A e B) não podem se dissolver um no outro. Segundo, a linha solidus é uma linha horizontal que corresponde à **temperatura eutética**. Esse nome vem da palavra grega *eutektos*, que significa 'facilmente derretido'. Nesse caso, o material com a **composição eutética** está totalmente fundido na temperatura eutética. Qualquer composição diferente da eutética não se fundirá totalmente na temperatura eutética. Em vez disso, esse material precisa ser aquecido ainda mais através de uma região bifásica até a linha liquidus. Essa situação é semelhante à região bifásica (L + SS) encontrada na Figura 9.5. A Figura 9.11 é diferente porque temos duas dessas regiões de duas fases (A + L e B + L) no diagrama eutético binário.

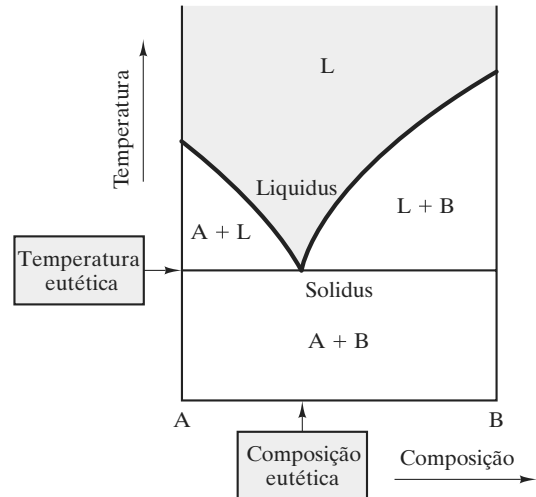



Figura 9.11 Diagrama de fases eutético binário, que não mostra solução sólida. Essa aparência geral pode ser comparada com o caso oposto da solução sólida completa, ilustrado na Figura 9.5.

Algumas microestruturas representativas do **diagrama eutético** binário aparecem na Figura 9.12. As microestruturas líquido e líquido + sólido são semelhantes aos casos encontrados na Figura 9.8. Existe, porém, uma diferença fundamental na microestrutura do sistema totalmente sólido. Na Figura 9.12, encontramos uma microestrutura eutética formada por

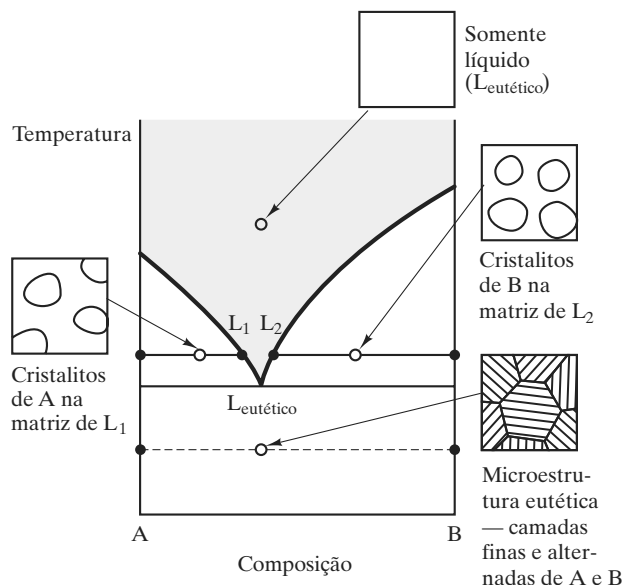



Figura 9.12 Diversas microestruturas características de diferentes regiões em um diagrama de fases eutético binário, sem solução sólida.

pequenos grãos, na qual existem camadas alternadas dos componentes, A puro e B puro. Uma discussão mais completa das microestruturas no estado sólido será apropriada depois que a regra da alavanca tiver sido introduzida na Seção 9.3. Por enquanto, podemos enfatizar que o ponto de solidificação agudo da composição eutética geralmente leva à natureza granulada da microestrutura eutética. Até mesmo durante o resfriamento lento da composição eutética através da temperatura eutética, o sistema precisa se transformar do estado líquido para o estado sólido de modo relativamente rápido. O tempo limitado disponível impede uma quantidade significativa de difusão (Seção 5.3). A segregação de átomos A e B (que foram misturados aleatoriamente no estado líquido) em fases sólidas separadas precisa ser feita em uma escala pequena. Diversas morfologias ocorrem para diversos sistemas eutéticos. No entanto, se morfologias lamelares, modulares ou outras são estáveis, essas diversas microestruturas eutéticas são normalmente granuladas.

O sistema eutético simples Al–Si (Figura 9.13) é uma boa aproximação da Figura 9.11, embora exista uma pequena quantidade de solubilidade sólida. O lado do diagrama rico em alumínio descreve o comportamento de algumas ligas de alumínio importantes. Embora não estejamos nos detendo a exemplos relacionados a semicondutores, o lado rico em silício ilustra o limite da dopagem do alumínio na produção de semicondutores tipo *p* (veja a Seção 17.2).

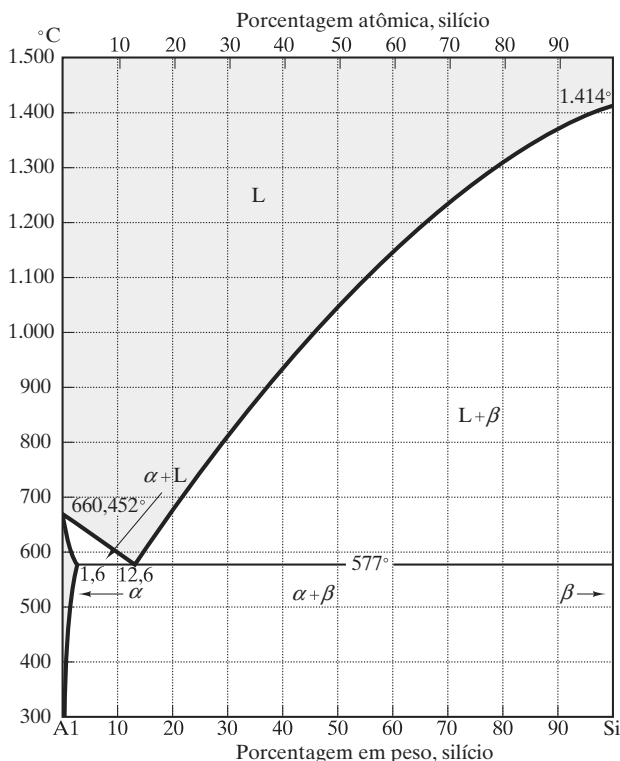



Figura 9.13 Diagrama de fases do Al–Si. (De *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski (ed.) Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1986.)

DIAGRAMA EUTÉTICO COM SOLUÇÃO SÓLIDA LIMITADA

Para muitos sistemas binários, os dois componentes são parcialmente solúveis entre si. O resultado é um diagrama de fases intermediário entre os dois casos que tratamos até aqui. A Figura 9.14 mostra um diagrama eutético com solução sólida limitada. Ele geralmente se parece com a Figura 9.11, exceto pelas regiões de solução sólida perto de cada borda. Essas regiões monofásicas são semelhantes à região SS na Figura 9.5, exceto pelo fato de que os componentes da Figura 9.14 não existem em uma única solução sólida próximo ao meio do intervalo de composições. Como resultado, as duas fases da solução sólida, α e β, são distinguíveis e freqüentemente possuem estruturas cristalinas diferentes. De qualquer forma, a estrutura cristalina de α será a de A, e a estrutura cristalina de β será a de B, pois cada componente serve como um solvente para o outro componente de 'impureza' (por exemplo, α consiste em átomos de B em solução sólida na rede cristalina de A). O uso das linhas de amarração para determinar as composições de α e β nas regiões de duas fases é idêntico ao diagrama mostrado na Figura 9.6, e exemplos são mostrados na Figura 9.15, com microestruturas representativas.

O sistema Pb–Sn (Figura 9.16) é um bom exemplo de eutético binário com solução sólida limitada. As ligas de solda comuns estão incluídas nesse sistema. Suas baixas faixas de fusão permitem a junção da maioria dos metais por métodos de aquecimento convenientes, com baixo risco de dano a partes sensíveis ao calor. As soldas com menos de 5% p de estanho são usadas para vedar recipientes e revestir e unir metais, além de serem usadas para aplicações com temperaturas de serviço que excedam 120 °C. As soldas entre 10% e 20% p de estanho são usadas para selar radiadores celulares

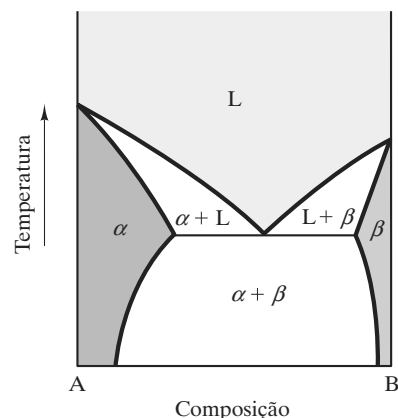



Figura 9.14 Diagrama de fases eutético binário com solução sólida limitada. A única diferença entre esse diagrama e aquele mostrado na Figura 9.11 é a presença das regiões de solução sólida α e β.

de automóveis e preencher emendas e amassados em fuselagem de automóvel. As soldas de uso geral normalmente têm 40% ou 50% p de estanho. Essas soldas possuem uma consistência pastosa característica durante a aplicação, associada ao líquido bifásico mais a região sólida logo acima da temperatura eutética. Sua grande faixa de aplicações inclui exemplos bem conhecidos, de encanamento à eletrônica. As soldas próximas da composição eutética (aproximadamente 60% p de estanho) são usadas para componentes eletrônicos termicamente sensíveis, que exigem aplicação mínima de calor.

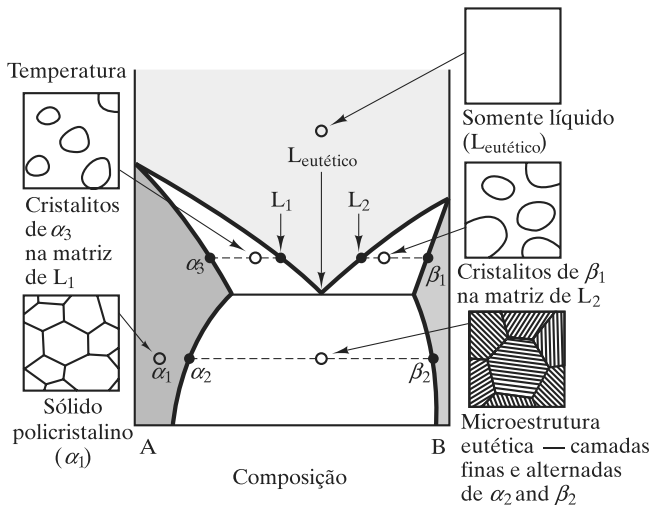
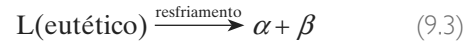
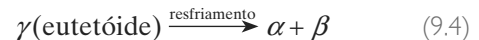



Figura 9.15 Diversas microestruturas características de diferentes regiões no diagrama de fases eutético binário com solução sólida limitada. Essa ilustração é essencialmente equivalente à ilustração mostrada na Figura 9.12, exceto que as fases sólidas agora são soluções sólidas (α e β) em vez de componentes puros (A e B).

DIAGRAMA EUTETÓIDE

A transformação do líquido eutético em uma microestrutura relativamente granulada de duas fases sólidas no resfriamento pode ser descrita como um tipo especial de reação química. Essa **reação eutética** pode ser escrita como

$$L(\text{eutético}) \xrightarrow{\text{resfriamento}} \alpha + \beta \qquad (9.3)$$

onde a notação corresponde às identificações das fases da Figura 9.14. Alguns sistemas binários contêm um estado sólido semelhante à reação eutética. A Figura 9.17 ilustra esse caso. A *reação eutetóide* é

$$\gamma(\text{eutetóide}) \xrightarrow{\text{resfriamento}} \alpha + \beta \qquad (9.4)$$

onde *eutetóide* significa 'tipo eutético'. Algumas microestruturas representativas aparecem no **diagrama eutetóide** da Figura 9.18. As diferentes morfologias das microestruturas eutética e eutetóide enfatizam ponto anterior de que, embora a natureza específica dessas estruturas limitadas pela difusão varie, elas em geral serão relativamente granuladas. Uma reação eutetóide desempenha um papel fundamental na tecnologia de fabricação do aço.

O sistema Fe–Fe_3C (Figura 9.19) é, de longe, o diagrama de fases comercial mais importante que encontraremos. Ele fornece a principal base científica para as indústrias de ferro e aço. No Capítulo 11, o limite entre ferros e aços será identificado como um conteúdo de carbono de 2,0% p. Esse ponto corresponde, aproximadamente, ao limite de solubilidade do carbono na fase **austenita*** (γ)

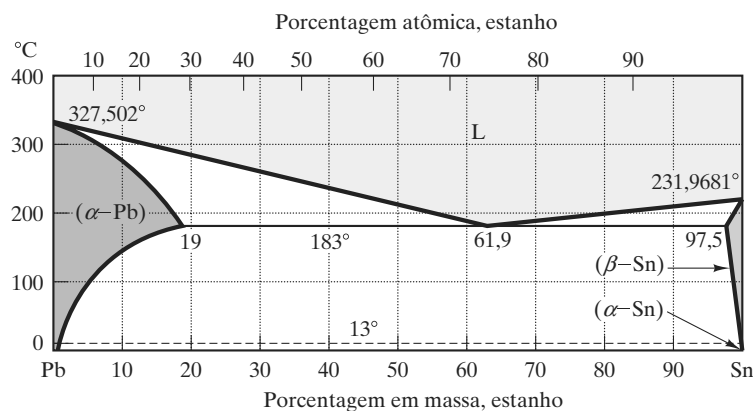



Figura 9.16 Diagrama de fases do Pb–Sn. (De *Metals Handbook*, 8. ed. *Metallography, Structures, and Phase Diagrams,* Ohio: American Society for Metals, vol. 8, 1973; e *Binary Alloy Phase Diagrams,* T. B. Massalski (ed.) Ohio: American Society for Metals, 1986.)

* William Chandler Roberts-Austen (1843–1902), metalurgista inglês. O jovem William Roberts empenhou-se em ser um engenheiro de mineração, mas suas oportunidades levaram a uma nomeação, em 1882, como 'químico e analisador da casa da moeda', uma posição que ele manteve até sua morte. Os estudos variados da tecnologia da cunhagem da moeda levaram à sua nomeação como professor de metalurgia na Royal School of Mines. Ele obteve grande sucesso em seus cargos no governo e acadêmicos. Seu livro-texto, *Introduction to the Study of Metallurgy* (Introdução ao estudo da metalurgia), foi publicado em seis edições entre 1891 e 1908. Em 1885, ele adotou o sobrenome adicional em homenagem a seu tio (Nathaniel Austen).

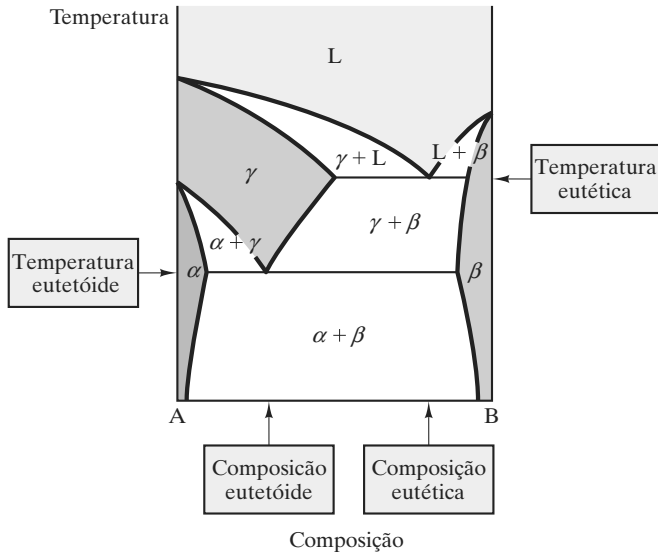



Figura 9.17 Este diagrama de fases eutetóide contém uma reação eutética (Equação 9.3) e seu análogo em estado sólido, uma reação eutetóide (Equação 9.4).

da Figura 9.19. Além disso, esse diagrama representa o desenvolvimento microestrutural em muitos sistemas relacionados com três ou mais componentes (por exemplo, alguns aços inoxidáveis que incluem grandes quantidades de cromo). Embora o Fe_3C, e não o carbono, seja um componente nesse sistema, o eixo de composição normalmente é dado percentualmente em peso de carbono. As áreas de interesse importantes nesse diagrama estão ao redor das reações eutética e eutetóide. A reação perto de 1.500 °C não tem conseqüência prática.

Ironicamente, o diagrama do Fe–Fe_3C não é um diagrama de equilíbrio verdadeiro. O sistema Fe–C (Figura 9.20) representa o verdadeiro equilíbrio. Embora o grafite (C) seja um precipitado mais estável do que o Fe_3C, a taxa de precipitação do grafite é muito mais lenta do que a do Fe_3C. O resultado é que, em aços comuns (e em muitos ferros fundidos), a fase do Fe_3C é **metaestável**; ou seja, para todas as finalidades práticas, ele é estável com o tempo e se ajusta à regra das fases de Gibbs.

Como já observamos, o sistema Fe–C (Figura 9.20) é fundamentalmente mais estável, mas menos comum do que o sistema Fe–Fe_3C, devido à *cinética* lenta (assunto do Capítulo 10). Taxas de resfriamento extremamente lentas podem produzir os resultados indicados no diagrama do Fe–C. O método mais prático é promover a precipitação do grafite com um pequeno acréscimo de um terceiro componente, como o silício. Normalmente, acréscimos de 2% a 3% p de silício são usados para estabilizar a precipitação do grafite. Esse terceiro componente não é reconhecido na Figura 9.20. O resultado, porém, é que a figura realmente descreve o desenvolvimento microestrutural para alguns sistemas práticos. Um exemplo será dado na Seção 9.4.

DIAGRAMA PERITÉTICO

Em todos os diagramas binários inspecionados até este ponto, os componentes puros tinham pontos de fusão distintos. Em alguns sistemas, porém, os componentes formarão compostos estáveis que podem não ter esse ponto de fusão distinto. Um exemplo é ilustrado na Figura 9.21. Nesse exemplo simples, A e B formam o composto estável AB, que não se funde em uma única temperatura como fazem os componentes A e B. Uma simplificação adicional usada aqui é ignorar a possibilidade de alguma solução sólida para os componentes e os compostos intermediários. Diz-se que os componentes estão sofrendo **fusão congruente**; ou seja, o líquido formado na fusão tem a mesma composição que o sólido do qual ele se originou. Por outro lado, diz-se que o composto AB (que é 50% mol A mais 50% mol B) está sofrendo **fusão incongruente**; ou seja, o líquido formado na fusão tem uma composição diferente de AB. O termo *peritético* é usado

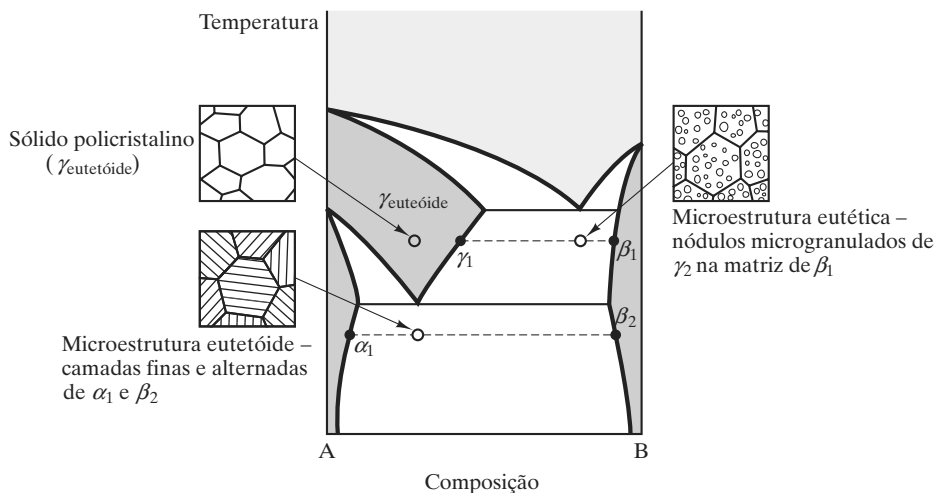



Figura 9.18 Microestruturas representativas para o diagrama eutetóide da Figura 9.17.

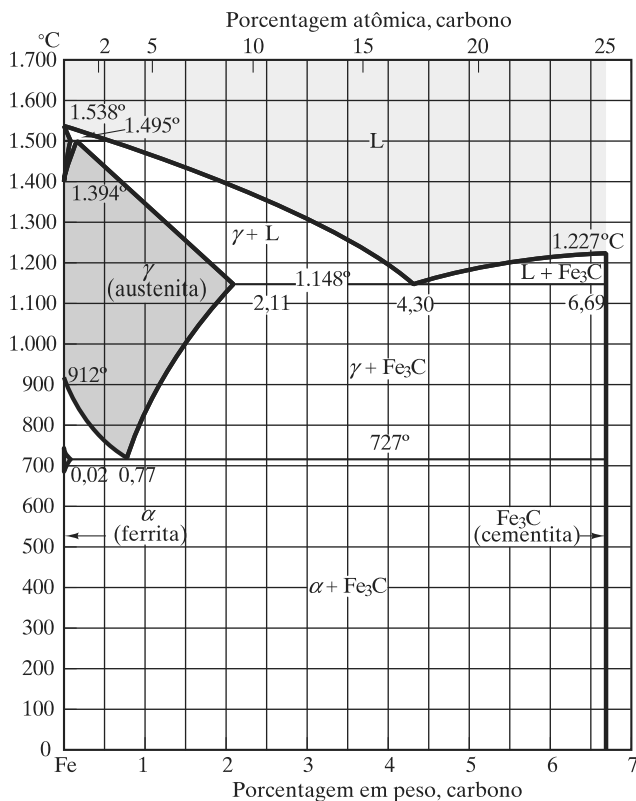
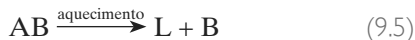



Figura 9.19 Diagrama de fases do Fe–Fe_3C. Observe que o eixo das composições é dado percentualmente em peso de carbono, embora o Fe_3C, e não o carbono, seja um componente. (De *Metals Handbook*, 8. ed.: *Metallography, Structure, and Phase Diagrams*, Ohio: American Society for Metals, vol. 8, 1973; e *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski (ed.). Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1986.)

para descrever esse fenômeno de fusão incongruente. *Peritético* vem da frase grega que significa 'fusão próxima'. A **reação peritética** pode ser escrita como

$$AB \xrightarrow{\text{aquecimento}} L + B \qquad (9.5)$$

onde a composição líquida é anotada no **diagrama peritético** da Figura 9.21. Algumas microestruturas representativas são mostradas na Figura 9.22. O diagrama de fases do sistema Al_2O_3–SiO_2 (9-23) é um exemplo clássico de diagrama peritético. O diagrama binário do Al_2O_3–SiO_2 é tão importante para a indústria cerâmica quanto o diagrama do sistema Fe–Fe_3C o é para a indústria do aço. Diversas cerâmicas importantes se encontram nesse sistema. Os tijolos de sílica refratária são quase SiO_2 puro, com 0,2% a 1,0% p (0,1% a 0,6% mol) de Al_2O_3. Para os tijolos de sílica exigidos para operar em temperaturas acima de 1.600 °C, é obviamente importante manter o conteúdo do Al_2O_3 o mais baixo possível (pela seleção cuidadosa da matéria-prima) para minimizar a quantidade da fase líquida. Uma pequena quantidade de líquido é tolerável. Refratários de argila comuns estão localizados na faixa de 25% a 45% p (16% a 32% mol) de Al_2O_3. Sua utilidade como elementos estruturais nos projetos de fornos é limitada pela temperatura solidus (eutética) de 1.587 °C. Um aumento dramático na *refratariedade*, ou resistência à temperatura, ocorre na composição da mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) um composto que se funde incongruentemente.

Uma controvérsia sobre a natureza da fusão da mulita se arrastou por várias décadas. A reação peritética mostrada na Figura 9.23 agora é bastante aceita. O debate sobre esse sistema comercialmente importante ilustra um ponto significativo. O estabelecimento do equilíbrio nos sistemas de cerâmica de alta temperatura não é fácil. Os vidros de silicatos são exemplos semelhantes desse ponto. Os diagramas de fases para esse texto representam nosso melhor conhecimento neste momento, mas continuamos abertos a resultados experimentais refinados no futuro.

Deve-se ter cuidado na produção de refratários de mulita para garantir que a composição global seja maior que 72% p (60% mol) de Al_2O_3, para evitar a região bifásica (mulita + líquido). Fazendo isso, o refratário permanece completamente sólido até a temperatura peritética de 1.890 °C. Os chamados refratários de alto teor de alumina estão dentro da faixa de 60% a 90% p (46% a 84% mol) Al_2O_3. A Al_2O_3 quase pura representa a refratariedade (resistência à temperatura) mais alta dos materiais comerciais no sistema Al_2O_3–SiO_2. Esses materiais são usados em aplicações exigentes como refratários na manufatura de vidro e cadinhos de laboratório.

DIAGRAMAS BINÁRIOS GERAIS

O diagrama peritético foi nosso primeiro exemplo de um sistema binário com um **composto intermediário**, um composto químico formado entre dois componentes em um sistema binário. Na verdade, a formação de compostos intermediários é uma ocorrência relativamente comum. Naturalmente, esses compostos não estão associados unicamente à reação peritética. A Figura 9.24a mostra o caso de um composto intermediário, AB, que se funde congruentemente. Um ponto importante sobre esse sistema é que ele é equivalente a dois diagramas eutéticos binários adjacentes do tipo introduzido inicialmente na Figura 9.11. Novamente, para simplificar, estamos ignorando a solubilidade do sólido. Esse é nosso primeiro encontro com o que pode ser chamado de **diagrama geral**, um híbrido de dois ou mais tipos abordados nesta seção. A técnica para analisar esses sistemas mais complexos é simples: basta lidar com o menor sistema binário associado à composição global e ignorar todos os outros. Esse procedimento é ilustrado na Figura 9.24b, que mostra que, para uma composição global entre AB e B, podemos tratar o diagrama como um eutético binário simples de AB e B. Para todas as finalidades práticas, o binário A–AB não existe para a composição global mostrada na Figura 9.24b. Em nenhum lugar no desenvolvimento da microestrutura para essa composição, os cristais de A serão encontrados em uma matriz líquida, ou os cristais de A e AB existirão simultaneamente em

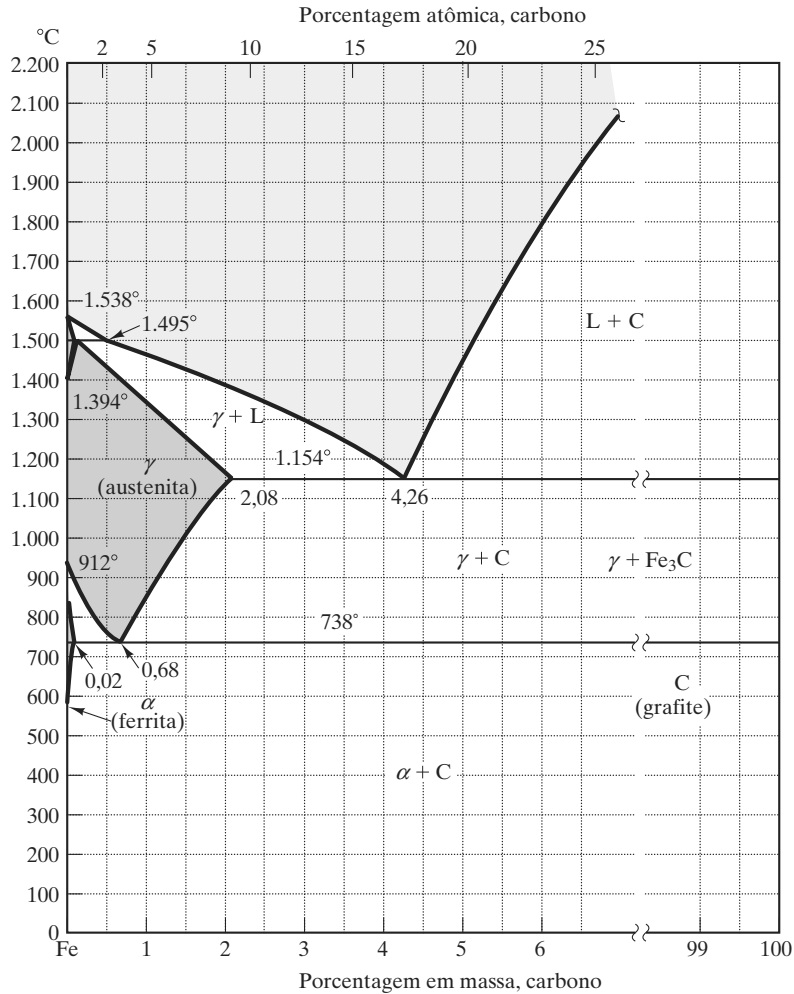



Figura 9.20 Diagrama de fases do Fe–C. O lado esquerdo desse diagrama é quase idêntico ao lado esquerdo do diagrama do Fe–Fe_3C (Figura 9.19). Nesse caso, porém, o composto intermediário Fe_3C não existe. (De *Metals Handbook,* 8. ed. *Metallography, Structures, and Phase Diagrams,* Ohio: American Society for Metals, vol. 8, 1973; e *Binary Alloy Phase Diagrams,* T. B. Massalski, (ed.), Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1986.)

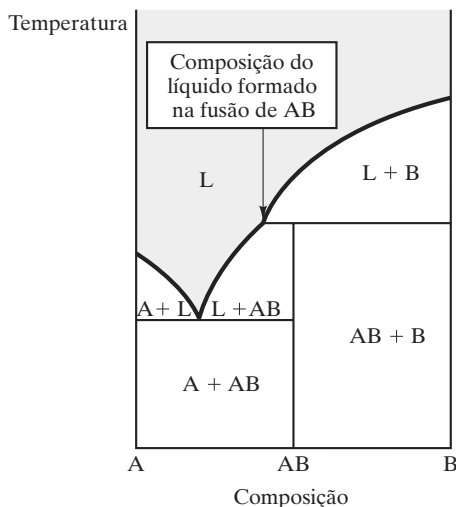



Figura 9.21 Diagrama de fases peritético que mostra uma reação peritética (Equação 9.5). Para simplificar, nenhuma solução sólida é mostrada.

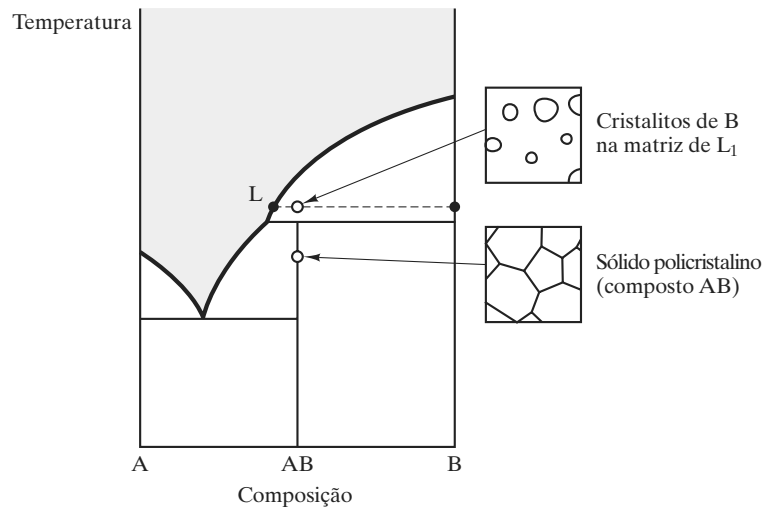



Figura 9.22 Microestruturas representativas para o diagrama peritético da Figura 9.21.

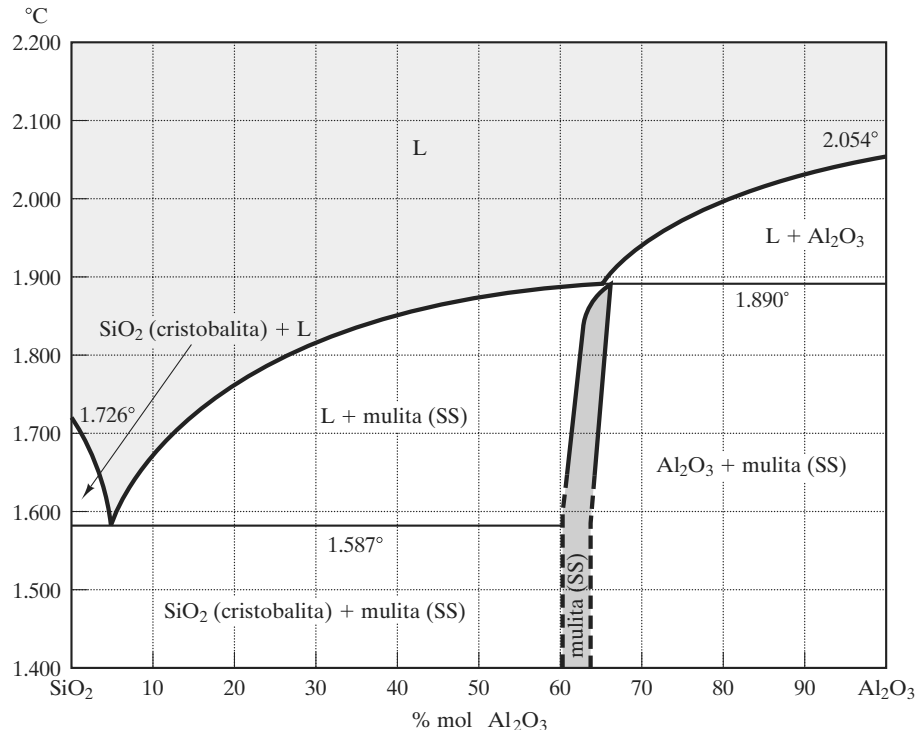



Figura 9.23 Diagrama de fases do sistema Al_2O_3–SiO_2. Mulita é um composto intermediário com estequiometria ideal $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. [De F. J. Klug, S. Prochazka e R. H. Doremus, J. *Am. Ceram. Soc.* 70, 750 (1987).]

equilíbrio. Uma ilustração mais elaborada desse ponto é mostrada na Figura 9.25. Na Figura 9.25a, encontramos um diagrama geral relativamente complexo com quatro compostos intermediários (A_2B, AB, AB_2 e AB_4) e vários exemplos de diagramas binários individuais. Mas, para as composições globais mostradas na Figura 9.25b, somente o binário AB_2–AB_4 é relevante.

O sistema MgO–Al_2O_3 (Figura 9.26) é semelhante ao que mostramos na Figura 9.24, mas com solubilidade do sólido limitada. A Figura 9.26 inclui um composto intermediário importante, o espinélio, $MgO{\cdot}Al_2O_3$ ou $MgAl_2O_4$, com um intervalo de solução sólida extensivo. (Uma solução diluída de Al_2O_3 no MgO foi ilustrada na Figura 4.6.) Refratários de espinélio são muito usados na indústria. A estrutura cristalina do espinélio (veja a Figura 3.15) é o fundamento de uma família importante de materiais magnéticos (veja a Seção 18.5).

As figuras 9.27 a 9.29 são bons exemplos de diagramas gerais comparáveis ao que mostramos na Figura 9.25. Importantes ligas de alumínio endurecíveis por envelhecimento são encontradas perto da fronteira da fase κ no sistema Al–Cu (Figura 9.27). Discutiremos esse ponto em relação à Figura 9.37, e abordaremos melhor as sutilezas do endurecimento por precipitação na Seção 10.4. O sistema Al–Cu é um bom exemplo de diagrama complexo que pode ser analisado como um eutético binário simples na região de alta concentração de alumínio.

Diversas ligas de alumínio (com pequenos acréscimos de magnésio) e ligas de magnésio (com pequenos acréscimos de alumínio) podem ser descritas pelo

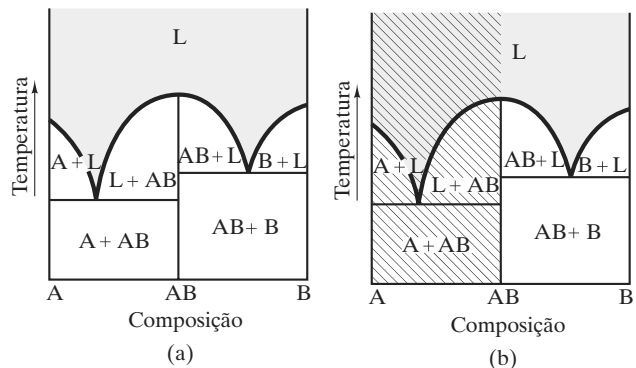



Figura 9.24 (a) Diagrama de fase binário com um composto intermediário que se funde congruentemente, AB. Esse diagrama é equivalente a dois diagramas eutéticos binários simples (os sistemas A–AB e AB–B). (b) Para análise da microestrutura para uma composição global no sistema AB–B, somente esse diagrama eutético binário precisa ser considerado.

sistema Al–Mg (Figura 9.28). Assim como o sistema Al–Cu, o sistema Cu–Zn na Figura 9.29 é um diagrama complexo que, para alguns sistemas práticos, é fácil de analisar. Por exemplo, muitas composições comerciais de bronze se encontram na região monofásica α.

O diagrama de fases do CaO–ZrO_2 (Figura 9.30) é um exemplo de diagrama geral de um sistema cerâmico. O ZrO_2 tornou-se um material refratário importante através do uso de aditivos estabilizadores como o CaO. Como vimos no diagrama de fases (Figura 9.30), o ZrO_2 tem uma transformação de fase a 1.000 °C, na qual a estrutura cristalina muda de monoclínica

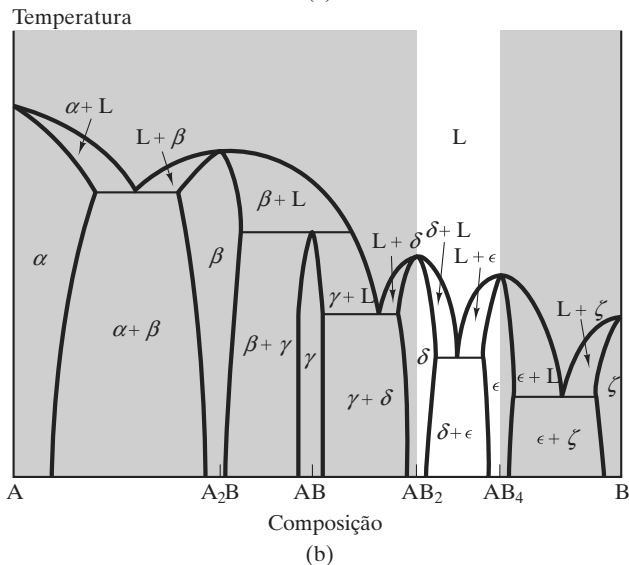
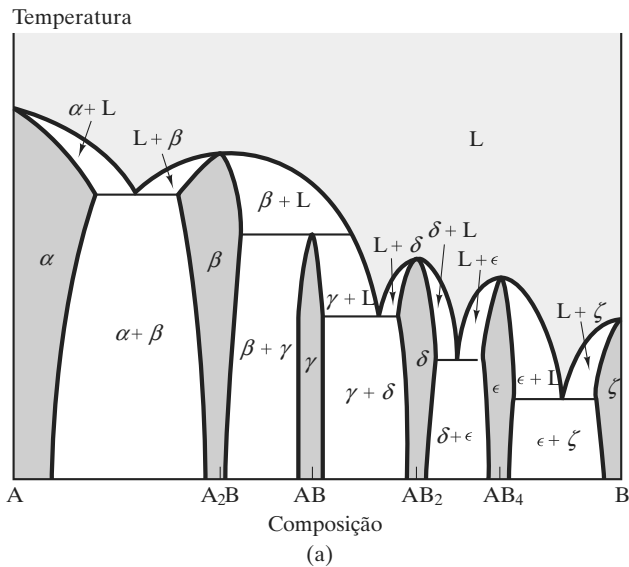



Figura 9.25 (a) Diagrama de fases binário relativamente complexo. (b) Para uma composição global entre AB_2 e AB_4, somente esse diagrama eutético binário é necessário para analisar a microestrutura.

para tetragonal através do aquecimento. Essa transformação envolve uma mudança de volume substancial, que é estruturalmente catastrófica para a cerâmica frágil. Aquecer o material puro repetidas vezes através da temperatura de transformação efetivamente o reduzirá a pó. Como o diagrama de fases também mostra, o acréscimo de aproximadamente 10% p (20% mol) de CaO produz uma fase com solução sólida com uma estrutura cristalina cúbica da temperatura ambiente até o ponto de fusão (perto de 2.500 °C). Essa 'zircônia estabilizada' é um material estrutural prático e, obviamente, muito refratário. Vários outros componentes cerâmicos, como o Y_2O_3, servem como componentes estabilizadores e possuem diagramas de fases com o ZrO_2 que se parecem muito com o diagrama mostrado na Figura 9.30.

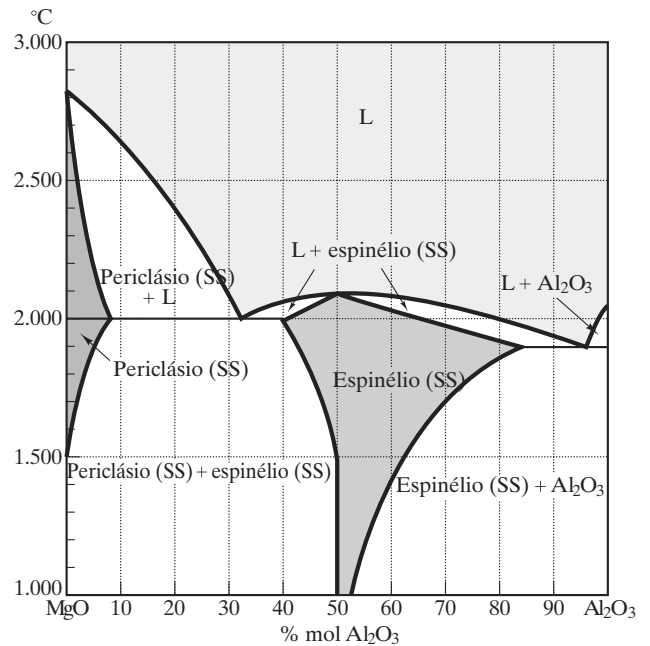
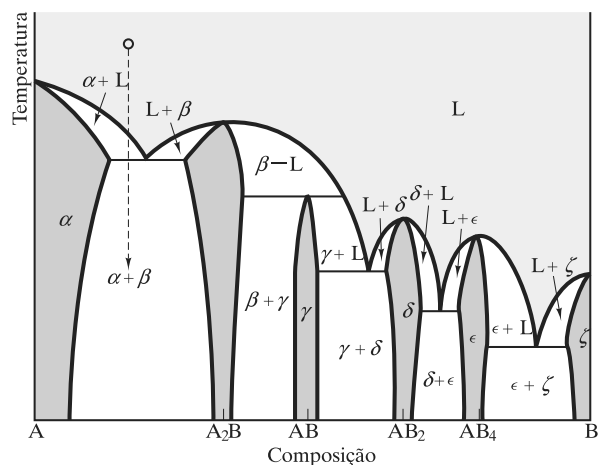



Figura 9.26 Diagrama de fases do sistema $MgO–Al_2O_3$. Espinélio é um composto intermediário com estequiometria ideal $MgO \cdot Al_2O_3$. (De *Phase Diagrams for Ceramists,* Ohio: American Ceramic Society, vol. 1, 1964.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.2

Uma liga no sistema A–B, descrito pela Figura 9.25, é formada pela fusão em partes iguais de A e A_2B. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural que ocorrerá no resfriamento rápido dessa liga fundida.

SOLUÇÃO

Uma combinação 50:50 de A e A_2B produzirá uma composição global intermediária entre A e A_2B. O caminho de resfriamento é ilustrado da seguinte forma:

O primeiro sólido a precipitar do líquido é a solução sólida rica em A, *α*. Na temperatura eutética A–A_2B, ocorre a solidificação completa, gerando uma microestrutura bifásica das soluções sólidas *α* e *β*.

PROBLEMA PRÁTICO 9.2

Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural que ocorrerá no resfriamento rápido de uma liga com iguais partes de A_2B e AB fundida.

9.3 A regra da alavanca

Na Seção 9.2, estudamos o uso dos diagramas de fases para determinar as fases presentes no equilíbrio em um dado sistema e suas microestruturas correspondentes. A linha de amarração (por exemplo, na Figura 9.6) fornece a composição de cada fase em uma região bifásica. Agora, estendemos essa análise para determinar a quantidade de cada fase na região bifásica. Primeiro, temos de observar que, para regiões monofásicas, a análise é trivial. Por definição, a microestrutura é composta por 100% da única fase. Nas regiões com duas fases, a análise não é trivial, mas, apesar disso, é simples.

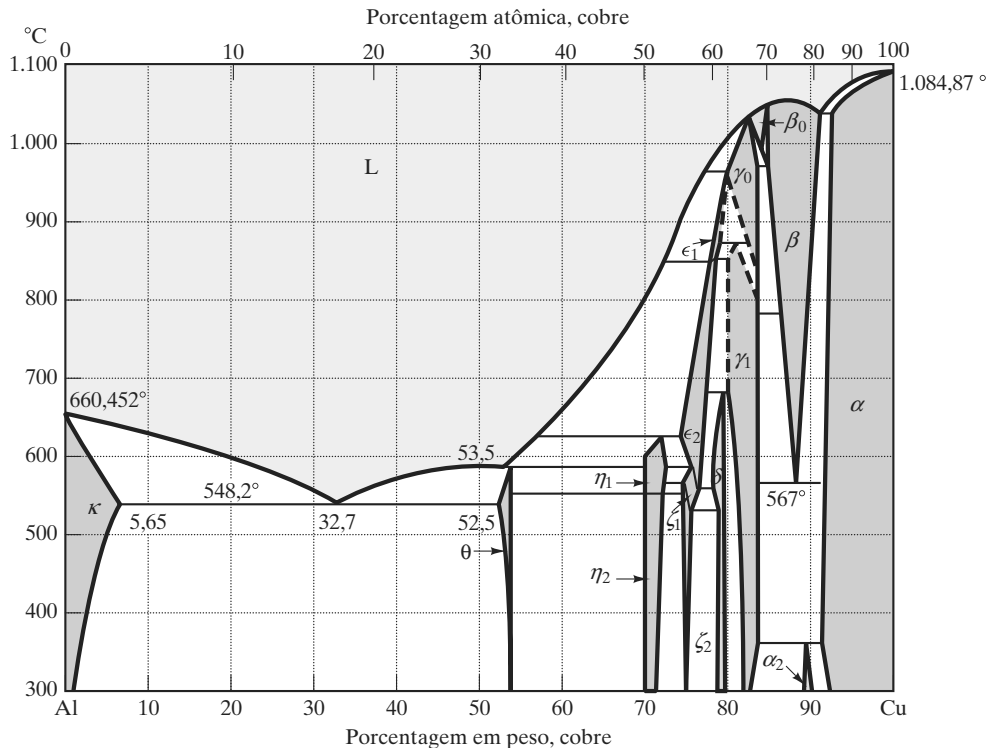



Figura 9.27 Diagrama de fases do sistema Al–Cu. (De *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski (ed.). Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1986.)

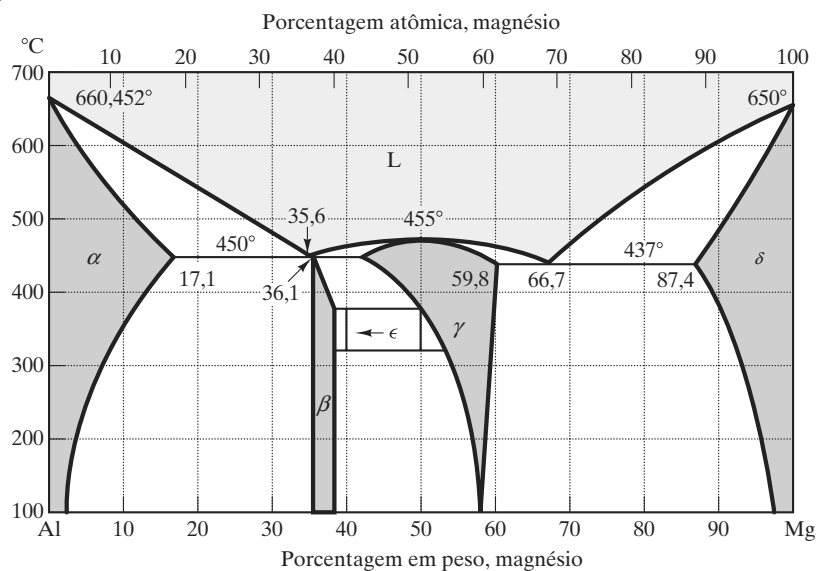



Figura 9.28 Diagrama de fases do sistema Al–Mg. (De *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski (ed.) Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1986.)

As quantidades relativas das duas fases em uma microestrutura são facilmente calculadas a partir de um equilíbrio de massas. Vamos considerar novamente o caso do diagrama binário com solução sólida completa. O diagrama mostrado na Figura 9.31 é equivalente ao que mostramos na Figura 9.6 e, novamente, mostra a linha de amarração que indica a composição das duas fases associadas a um ponto de estado na região L + SS. Além disso, as composições de cada fase e do sistema global são indicadas. Um **equilíbrio de massa** total requer que a soma das massas das duas fases seja igual à massa total do sistema. Considerando uma massa total de 100 g, temos uma expressão

$$m_L + m_{SS} = 100 \text{ g} \tag{9.6}$$

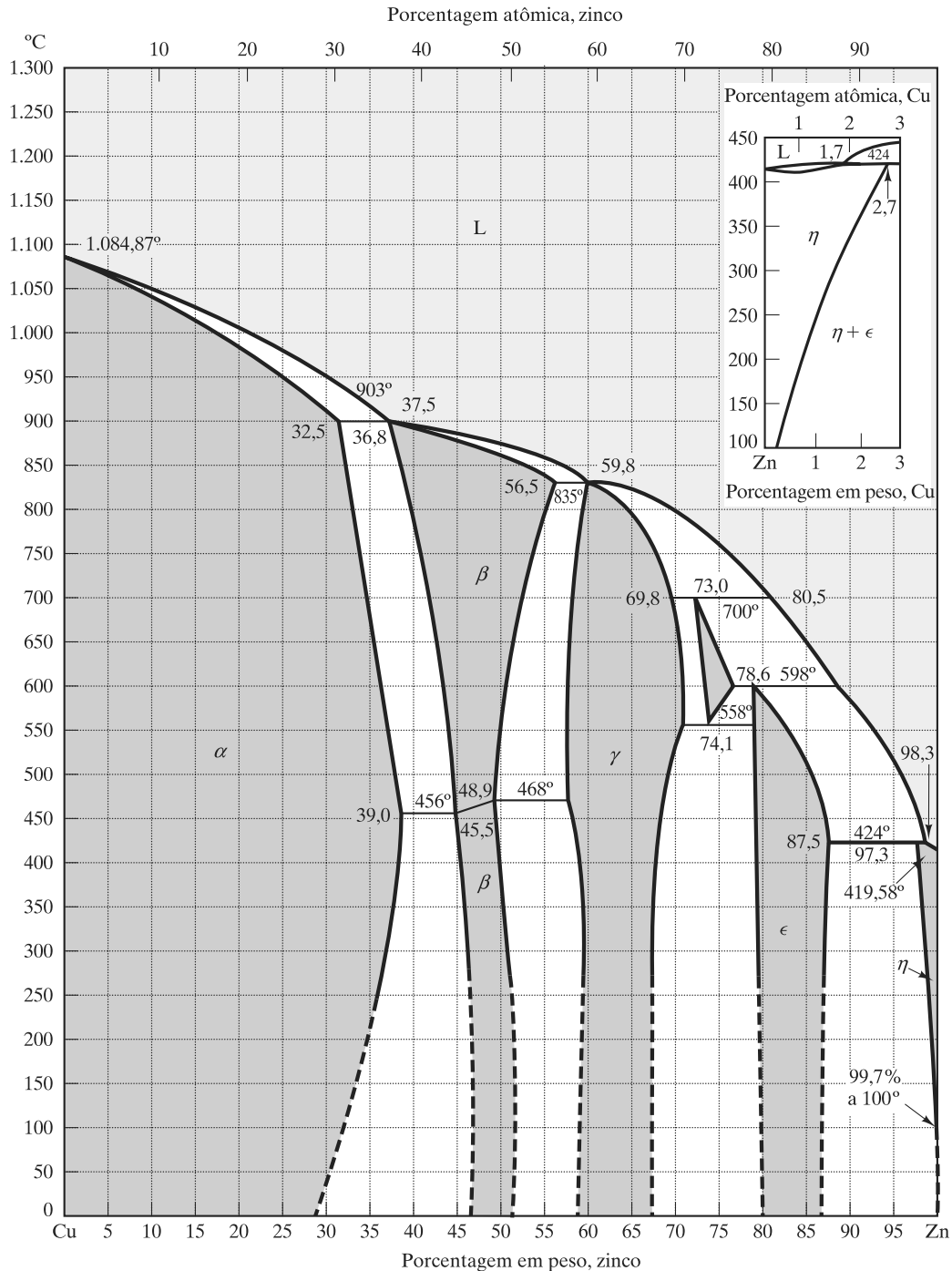



Figura 9.29 Diagrama de fases do sistema Cu–Zn. (De *Metals Handbook,* 8. ed., *Metallography, Structures, and Phase Diagrams,* Ohio: American Society for Metals, vol. 8, 1973; e *Binary Alloy Phase Diagrams,* T. B. Massalski (ed.), Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1986.)

Também podemos calcular um equilíbrio de massas independente em qualquer um dos dois componentes. Por exemplo, a quantidade de B na fase líquida mais a quantidade na solução sólida precisa ser igual à quantidade total de B na composição global. Observando a Figura 9.6, na qual (para temperatura, T_1) L contém 30% B, SS contém 80% B e o sistema total contém 50% B, podemos escrever

$$0{,}30\ m_L + 0{,}80\ m_{SS} = 0{,}50(100\ g) = 50\ g. \quad (9.7)$$

As equações 9.6 e 9.7 possuem duas incógnitas, permitindo-nos obter as quantidades de cada fase:

$$m_L = 60\ g$$

e

$$m_{SS} = 40\ g$$

Esse cálculo de equilíbrio de material é conveniente, mas uma versão ainda mais facilitada pode ser gerada. Para obter esse dado, podemos calcular o equilíbrio das massas em termos gerais. Para duas fases, α e β, o equilíbrio de massas geral será

$$x_\alpha m_\alpha + x_\beta m_\beta = x(m_\alpha + m_\beta) \quad (9.8)$$

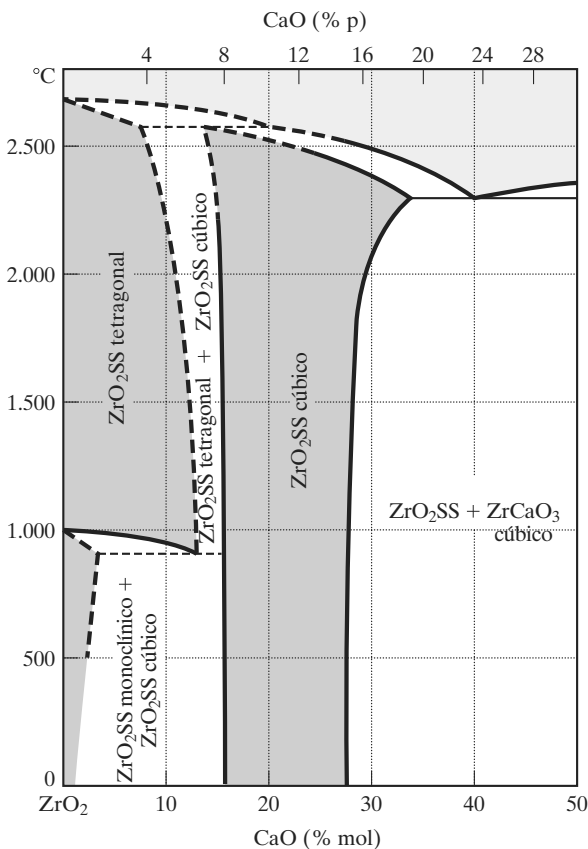



Figura 9.30 Diagrama de fases do sistema CaO–ZrO_2. As linhas tracejadas representam resultados que ainda necessitam de mais informações experimentais. (De *Phase Diagrams for Ceramists*, Ohio: American Ceramic Society, vol. 1, 1964.)

onde x_α e x_β são as composições das duas fases e x é a composição global. Essa expressão pode ser modificada para fornecer a quantidade relativa de cada fase em termos das composições:

$$\frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_\alpha} \quad (9.9)$$

e

$$\frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} \quad (9.10)$$

Juntas, as equações 9.9 e 9.10 constituem a **regra da alavanca**. Essa analogia mecânica com o cálculo do equilíbrio de massas é ilustrada na Figura 9.32. Sua utilidade é devida, em grande parte, ao fato de ela poder ser visualizada muito facilmente em termos do diagrama de fases. A composição global corresponde ao pivô de uma alavanca com comprimento correspondente à linha de amarração. A massa de cada fase é suspensa a partir da extremidade da alavanca correspondente à sua composição. A quantidade relativa da fase α é diretamente proporcional ao comprimento do 'braço da alavanca oposta' ($= x_\beta - x$). É essa relação que permite que as quantidades relativas das fases sejam determinadas por uma inspeção visual simples. Com essa ferramenta quantitativa final em mãos, podemos prosseguir para a análise passo a passo do desenvolvimento microestrutural.

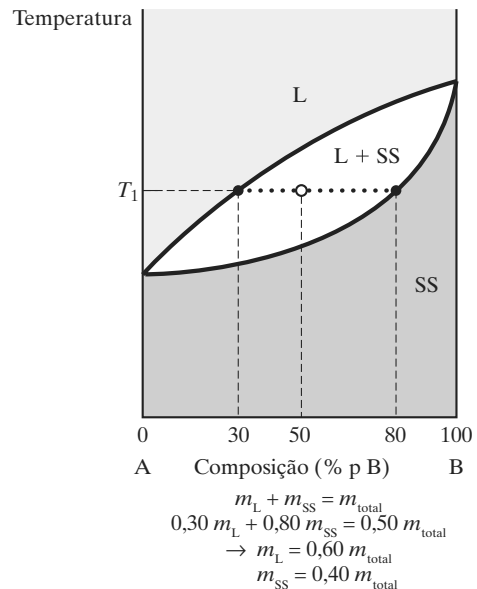



Figura 9.31 Um tratamento mais quantitativo da linha de amarração introduzida na Figura 9.6 permite que a quantidade de cada fase (L e SS) seja calculada por meio de um equilíbrio de massas (equações 9.6 e 9.7).

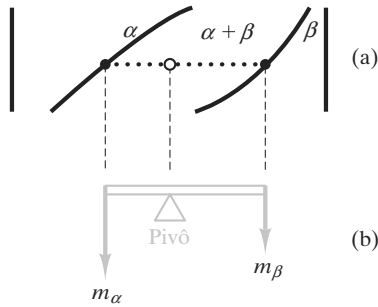



Figura 9.32 A regra da alavanca é um análogo mecânico para o cálculo do equilíbrio de massas. A (a) linha de amarração na região bifásica é semelhante a (b) uma alavanca equilibrada sobre um pivô.

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.3

A temperatura de 1 kg da liga mostrada na Figura 9.31 é reduzida lentamente até que a composição da solução líquida seja de 18% p B e a composição da solução sólida seja de 66% p B. Calcule a quantidade de cada fase.

SOLUÇÃO

Usando as equações 9.9 e 9.10, obtemos

$$m_L = \frac{x_{SS} - x}{x_{SS} - x_L}(1 \text{ kg}) = \frac{66-50}{66-18}(1 \text{ kg})$$
$$= 0{,}333 \text{ kg} = 333 \text{ g}$$

e

$$m_{SS} = \frac{x - x_L}{x_{SS} - x_L}(1 \text{ kg}) = \frac{50-18}{66-18}(1 \text{ kg})$$
$$= 0{,}667 \text{ kg} = 667 \text{ g}$$

Nota: Também podemos calcular m_{SS} mais rapidamente simplesmente observando que m_{SS} = 1.000 g – m_L = (1.000 – 333) g = 667 g. No entanto, vamos continuar a usar as duas equações 9.9 e 9.10 nos exemplos de problema deste capítulo por questão de prática e como uma verificação cruzada.

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.4

Para 1 kg de aço eutetóide em temperatura ambiente, calcule a quantidade presente em cada fase (α e Fe_3C).

SOLUÇÃO

Usando as equações 9.9 e 9.10 e a Figura 9.19, temos

$$m_\alpha = \frac{x_{Fe_3C} - x}{x_{Fe_3C} - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{6{,}69 - 0{,}77}{6{,}69 - 0}(1 \text{ kg})$$
$$= 0{,}885 \text{ kg} = 885 \text{ g}$$

e

$$m_{Fe_3C} = \frac{x - x_\alpha}{x_{Fe_3C} - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{0{,}77 - 0}{6{,}69 - 0}(1 \text{ kg})$$
$$= 0{,}115 \text{ kg} = 115 \text{ g}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.5

Uma zircônia parcialmente estabilizada é composta de 4% p de CaO. Esse produto contém um pouco de fase monoclínica junto com a fase cúbica, que é a base da zircônia totalmente estabilizada. Estime o percentual molar de cada fase presente em temperatura ambiente.

SOLUÇÃO

Observando que 4% p de CaO = 8% mol de CaO e supondo que os limites de solubilidade mostrados na Figura 9.30 não mudem significativamente abaixo de 500 °C, podemos usar as equações 9.9 e 9.10:

$$\% \text{ mol monoclínico} = \frac{x_{cub} - x}{x_{cub} - x_{mono}} \times 100\%$$
$$= \frac{15-8}{15-2} \times 100\% = 53{,}8\% \text{ mol}$$

e

$$\% \text{ mol cúbico} = \frac{x - x_{mono}}{x_{cub} - x_{mono}} \times 100\%$$
$$= \frac{8-2}{15-2} \times 100\% = 46{,}2\% \text{ mol}$$

PROBLEMA PRÁTICO 9.3

Suponha que a liga do Exemplo de Problema 9.3 seja reaquecida para uma temperatura em que a composição do líquido seja 48% p B e a composição da solução sólida seja 90% p B. Calcule a quantidade de cada fase.

PROBLEMA PRÁTICO 9.4

No Exemplo de Problema 9.4, encontramos a quantidade de cada fase em um aço eutetóide em temperatura ambiente. Repita esse cálculo para um aço com uma composição global de 1,13% p C.

PROBLEMA PRÁTICO 9.5

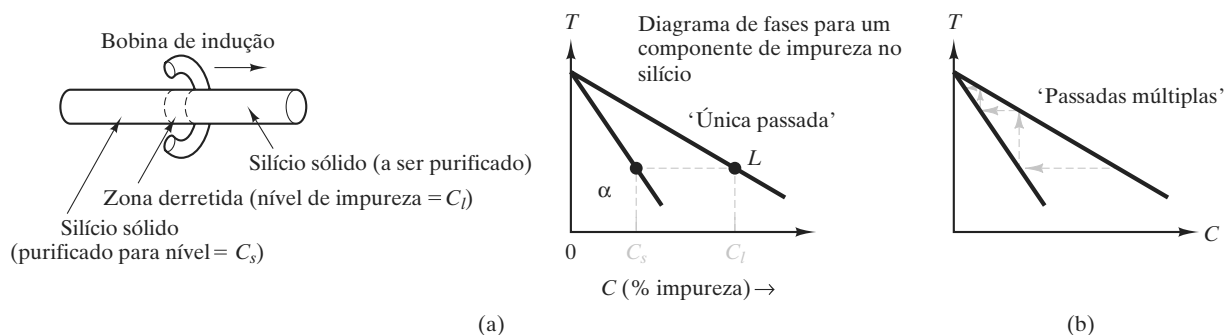
No Exemplo de Problema 9.5, a distribuição de fases em uma zircônia parcialmente estabilizada é calculada. Repita esse cálculo para uma zircônia com 5% p CaO.

O MUNDO DOS MATERIAIS

Purificando semicondutores com refinamento por zonas

A caixa em destaque no Capítulo 3 nos deu uma amostra de como os semicondutores são produzidos com um alto grau de perfeição estrutural. No Capítulo 17, veremos que a eletrônica em estado sólido também exige que os semicondutores tenham um alto grau de pureza química. Essa perfeição química é devida a um processo especial antes da etapa de crescimento do cristal. Esse processo, na verdade, é um uso criativo dos diagramas de fases.

Como podemos ver na ilustração a seguir, uma barra de material (por exemplo, silício) com um nível moderado de impurezas é purificada pelo processo de **refinamento por zonas**. Nessa técnica, uma bobina de indução produz uma 'zona' fundida local. Quando a bobina se desloca ao longo da barra, a zona acompanha. O material fundido se solidifica assim que a bobina de indução se afasta.

O diagrama de fases a seguir ilustra que o conteúdo da impureza no líquido é substancialmente maior que no sólido. Como resultado, uma única passada da bobina de aquecimento ao longo da barra 'varre' as impurezas com a zona líquida para uma extremidade. Múltiplas passadas levam a uma purificação considerável. Por fim, níveis substanciais de contaminação serão varridos para uma das extremidades da barra, que é simplesmente descartada. Para o corpo da barra, níveis de impureza na faixa de partes por bilhão (ppb) são praticáveis e, na verdade, foram necessárias para permitir o desenvolvimento da eletrônica do estado sólido conforme a conhecemos hoje.

No refinamento por zonas, (a) uma única passada da 'zona' fundida pela barra leva à concentração de impurezas no líquido. Isso é ilustrado pela natureza do diagrama de fases. (b) Múltiplas passadas da zona fundida aumentam a purificação do sólido.

9.4 Desenvolvimento de microestruturas durante o resfriamento lento

Agora, estamos em condições de acompanhar de perto o **desenvolvimento de microestruturas** em diversos sistemas binários. Em todos os casos, vamos considerar a situação comum de resfriamento de determinada composição a partir de uma única fase fundida. A microestrutura é desenvolvida no processo de solidificação. Consideramos apenas o caso do resfriamento *lento*; ou seja, o equilíbrio é essencialmente mantido em todos os pontos ao longo da trajetória de resfriamento. O efeito de mudanças de temperatura mais rápidas será abordado no Capítulo 10, que lida com microestruturas dependentes de tempo desenvolvidas durante o tratamento térmico.

Vamos retornar ao mais simples dos diagramas binários, o caso de solubilidade completa nas fases líquida e sólida. A Figura 9.33 mostra a solidificação gradual da composição 50% A – 50% B tratada anteriormente (figuras 9.6, 9.8 e 9.31). A regra da alavanca (Figura 9.32) é aplicada em três temperaturas diferentes na região de duas fases (L + SS). É importante notar que a aparência das microestruturas na Figura 9.33 corresponde diretamente à posição relativa da composição global do sistema ao longo da linha de amarração. Em temperaturas mais altas (por exemplo, T_1), a composição global está próxima do limite da fase líquida, e a microestrutura é predominantemente líquida. Em temperaturas inferiores (por exemplo, T_3), a composição global está próxima do limite da fase sólida, e a microestrutura é predominantemente sólida. Naturalmente, as composições das fases líquida e sólida mudam continuamente durante o resfriamento pela região bifásica. Em qualquer temperatura, porém, as quantidades relativas de cada fase são tais que a composição global seja 50% A e 50% B, que

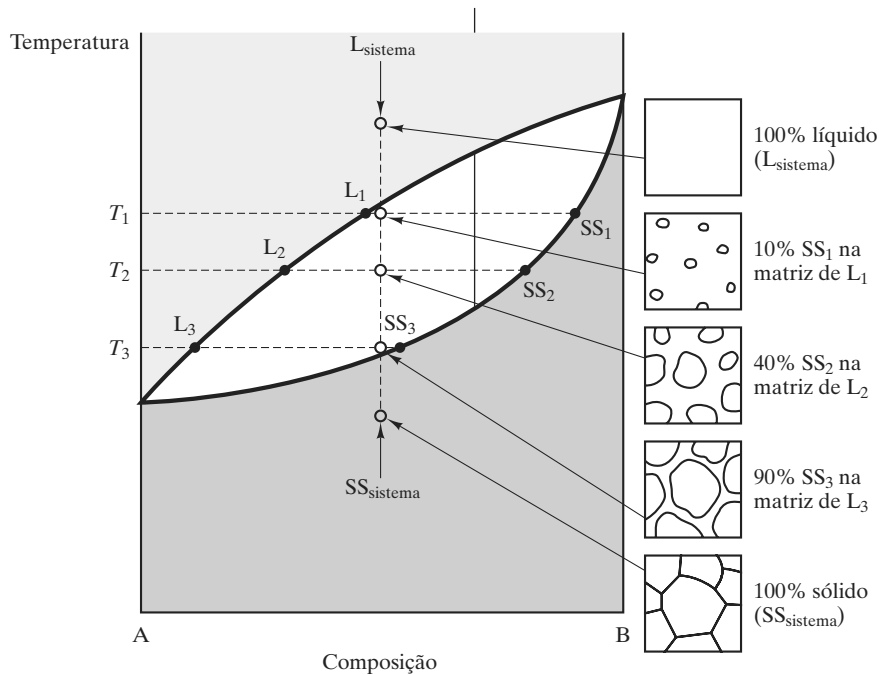
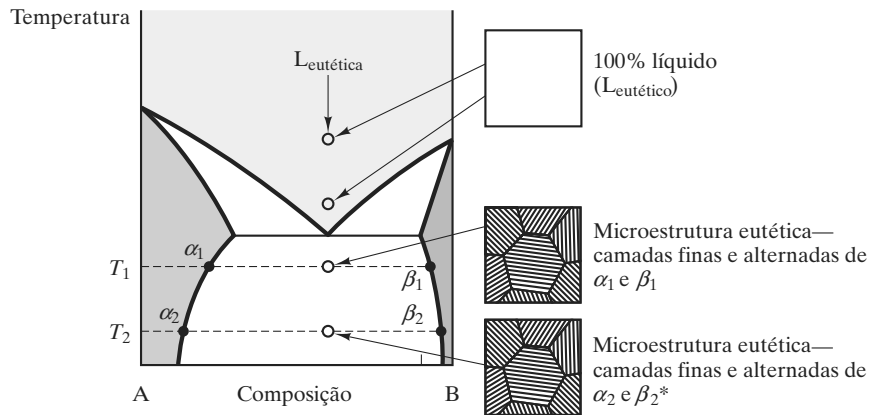



Figura 9.33 Desenvolvimento microestrutural durante o resfriamento lento de uma composição 50% A – 50% B em um diagrama de fases com solubilidade sólida completa. Em cada temperatura, as quantidades de fases na microestrutura correspondem a um cálculo da regra da alavanca. A microestrutura em T_2 corresponde ao cálculo na Figura 9.31.

é uma manifestação direta da regra da alavanca, conforme definida pelo equilíbrio de massas da Equação 9.8.

O conhecimento do desenvolvimento microestrutural no sistema eutético binário é grandemente auxiliado pela regra da alavanca. O caso da própria composição eutética é simples e foi ilustrado anteriormente (figuras 9.12 e 9.15). A Figura 9.34 repete esses casos com um pouco mais de detalhes. Um comentário adicional é que a composição de cada fase em solução sólida (α e β) e suas quantidades relativas mudarão ligeiramente com a temperatura abaixo da eutética. O efeito microestrutural (correspondente a esse ajuste composicional devido à difusão no estado sólido) geralmente é secundário.

O desenvolvimento microestrutural para uma composição não-eutética é mais complexo. A Figura 9.35 ilustra o desenvolvimento microestrutural para uma **composição hipereutética** (composição maior que a eutética). O crescimento gradual de cristais de β acima da temperatura eutética se compara ao processo encontrado na Figura 9.33 para o diagrama completo da solução sólida. A única diferença é que, na Figura 9.35, o crescimento do cristalito pára na temperatura eutética com apenas 67% da microestrutura solidificada. A solidificação final ocorre quando o líquido restante (com a composição eutética) se transforma abruptamente na microestrutura eutética no resfriamento através da temperatura eutética. De certa forma, os 33% da microestrutura que estão líquidos logo acima da temperatura eutética sofrem a reação eutética ilustrada na Figura 9.34. Um cálculo da regra da alavanca logo abaixo da temperatura eutética (T_3 na Figura 9.35) indica corretamente que a microestrutura é formada por 17% α_3 e 83% β_3. Entretanto, o acompanhamento da trajetória de resfriamento inteira indicou que a fase β está presente em duas formas. Os grãos maiores produzidos durante o resfriamento lento através da região bifásica (L + β) são chamados de β **proeutético**; ou seja, eles aparecem 'antes do eutético'. Os grãos de β mais finos no eutético lamelar são chamados apropriadamente de *β eutético*.

A Figura 9.36 mostra uma situação semelhante, que se desenvolve para uma **composição hipoeutética** (composição menor que a eutética). Esse caso é semelhante ao da composição hipereutética. Na citada figura, vemos o desenvolvimento de grandes grãos de α proeutético junto com a microestrutura eutética das camadas α e β. Dois outros tipos de desenvolvimento microestrutural são ilustrados na Figura 9.37. Para uma composição global com 10% B, a situação é muito semelhante à do sistema binário com solubilidade sólida completa da Figura 9.33. A solidificação leva a uma solução sólida monofásica, que permanece estável no resfriamento a baixas temperaturas. A composição com 20% B se comporta de modo semelhante, exceto que, no resfriamento, a fase α se torna saturada com átomos de B. Um resfriamento adicional leva à precipitação de uma pequena quantidade da fase β. Na Figura 9.37b, essa precipitação aparece ao longo dos contornos de grão. Em alguns sistemas, a segunda fase

* As únicas diferenças entre essa estrutura e a microestrutura T_1 são as composições de fase e as quantidades relativas de cada fase. Por exemplo, a quantidade de *b* será proporcional a

$$\frac{x_{eutético} - x_{\alpha}}{x_{\beta} - x_{\alpha}}$$

Figura 9.34 Desenvolvimento microestrutural durante o resfriamento lento de uma composição eutética.

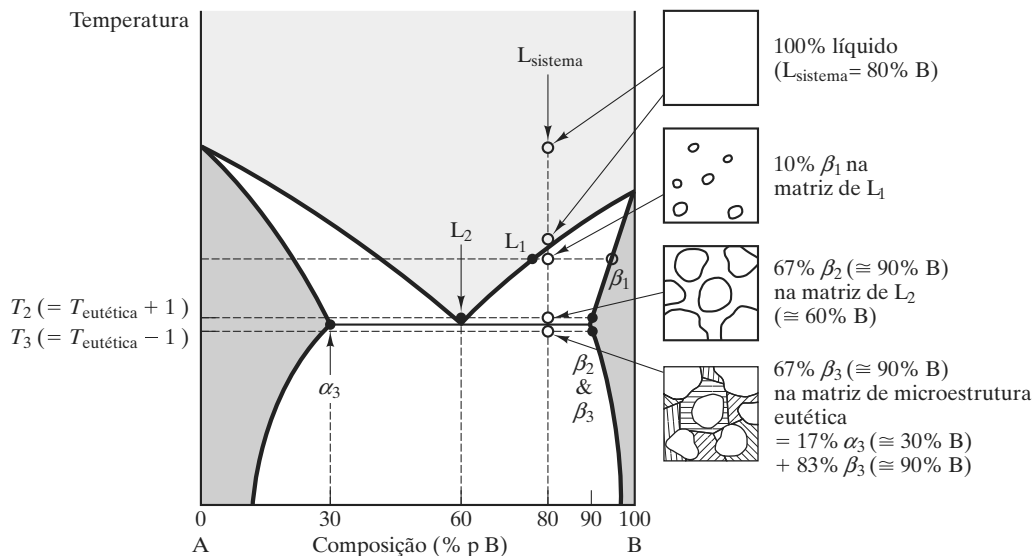



Figura 9.35 Desenvolvimento microestrutural durante o resfriamento lento de uma composição hipereutética.

se precipita dentro dos grãos. Para um determinado sistema, a morfologia da segunda fase pode ser uma função sensível à taxa de resfriamento. Na Seção 10.4, encontraremos esse caso para o sistema Al–Cu, onde o endurecimento por precipitação é um exemplo importante do tratamento térmico.

Com a variedade de casos encontrados nesta seção, agora temos condições de tratar qualquer composição em qualquer um dos sistemas binários apresentados neste capítulo, incluindo os diagramas gerais representados pela Figura 9.25b.

A trajetória de resfriamento para um **ferro fundido branco** (veja também o Capítulo 11) é mostrada na Figura 9.38. A microestrutura esquemática pode ser comparada a uma micrografia na Figura 11.1a. A reação eutetóide para produzir a perlita aparece na Figura 9.39. Essa composição (0,77% p C) é próxima daquela para um aço carbono 1080 (veja a Tabela 11.1). Muitos diagramas de fases para o sistema Fe–Fe_3C dão a composição eutetóide aproximada como 0,8% p C. Por uma questão prática, qualquer composição perto de 0,77% p C dará uma microestrutura predominantemente eutetóide. A microestrutura perlita real é mostrada na micrografia da Figura 9.2. Uma **composição hipereutetóide** (composição maior que a composição eutetóide de 0,77% p C)

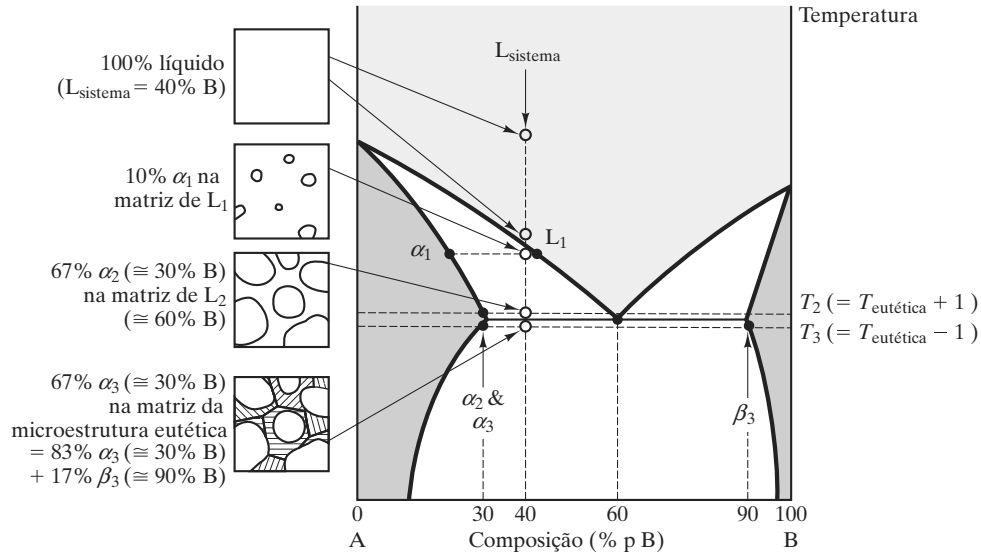



Figura 9.36 Desenvolvimento microestrutural durante o resfriamento lento de uma composição hipoeutética.

é tratada na Figura 9.40. Esse caso é semelhante em muitas maneiras à trajetória hipereutética mostrada na Figura 9.35. Uma diferença fundamental é que a cementita **proeutetóide** (Fe_3C) é a matriz na microestrutura final, enquanto a fase proeutética da Figura 9.35 era uma fase isolada. A formação da matriz proeutetóide ocorre porque a precipitação da cementita proeutetóide é uma transformação em estado sólido, favorecida nos contornos de grão. A Figura 9.41 ilustra o desenvolvimento da microestrutura para uma **composição hipoeutetóide** (menor que 0,77% p C).

O sistema Fe–C (Figura 9.20) oferece uma ilustração do desenvolvimento da microestrutura do **ferro fundido cinzento** (Figura 9.42). Esse esboço pode ser comparado com a micrografia da Figura 11.1b.

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.6

A Figura 9.35 mostra o desenvolvimento microestrutural para uma liga com 80% p B. Considere, em vez disso, 1 kg de uma liga com 70% p B.

(a) Calcule a quantidade de fase β em T_3.

(b) Calcule que fração do peso dessa fase β em T_3 é proeutética.

SOLUÇÃO

(a) Usando a Equação 9.10, temos

$$m_{\beta,T_3} = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{70-30}{90-30}(1 \text{ kg})$$
$$= 0,667 \text{ kg} = 667 \text{ g}$$

(b) O β proeutético era aquele que estava presente na microestrutura em T_2:

$$m_{\beta,T_2} = \frac{x - x_L}{x_\beta - x_L}(1 \text{ kg}) = \frac{70-60}{90-60}(1 \text{ kg})$$
$$= 0,333 \text{ kg} = 333 \text{ g}$$

Essa parte da microestrutura é retida no resfriamento que passa pela temperatura eutética, dando

$$\text{fração proeutética} = \frac{\text{proeutética } \beta}{\text{total } \beta}$$
$$= \frac{333 \text{ g}}{667 \text{ g}} = 0,50$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.7

Para 1 kg de um aço contendo 0,5% p C, calcule a quantidade de α proeutetóide nos contornos de grão.

SOLUÇÃO

Usando a Figura 9.41 para a ilustração e a Figura 9.19 para o cálculo, basicamente precisamos calcular a quantidade em equilíbrio de α a 728 °C (ou seja, 1 grau acima da temperatura eutetóide). Usando a Equação 9.9, temos

$$m_\alpha = \frac{x_\gamma - x}{x_\gamma - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{0,77-0,50}{0,77-0,02}(1 \text{ kg})$$
$$= 0,360 \text{ kg} = 360 \text{ g}$$

Nota: Você pode ter notado que esse cálculo perto da composição eutetóide usou um valor de x_α

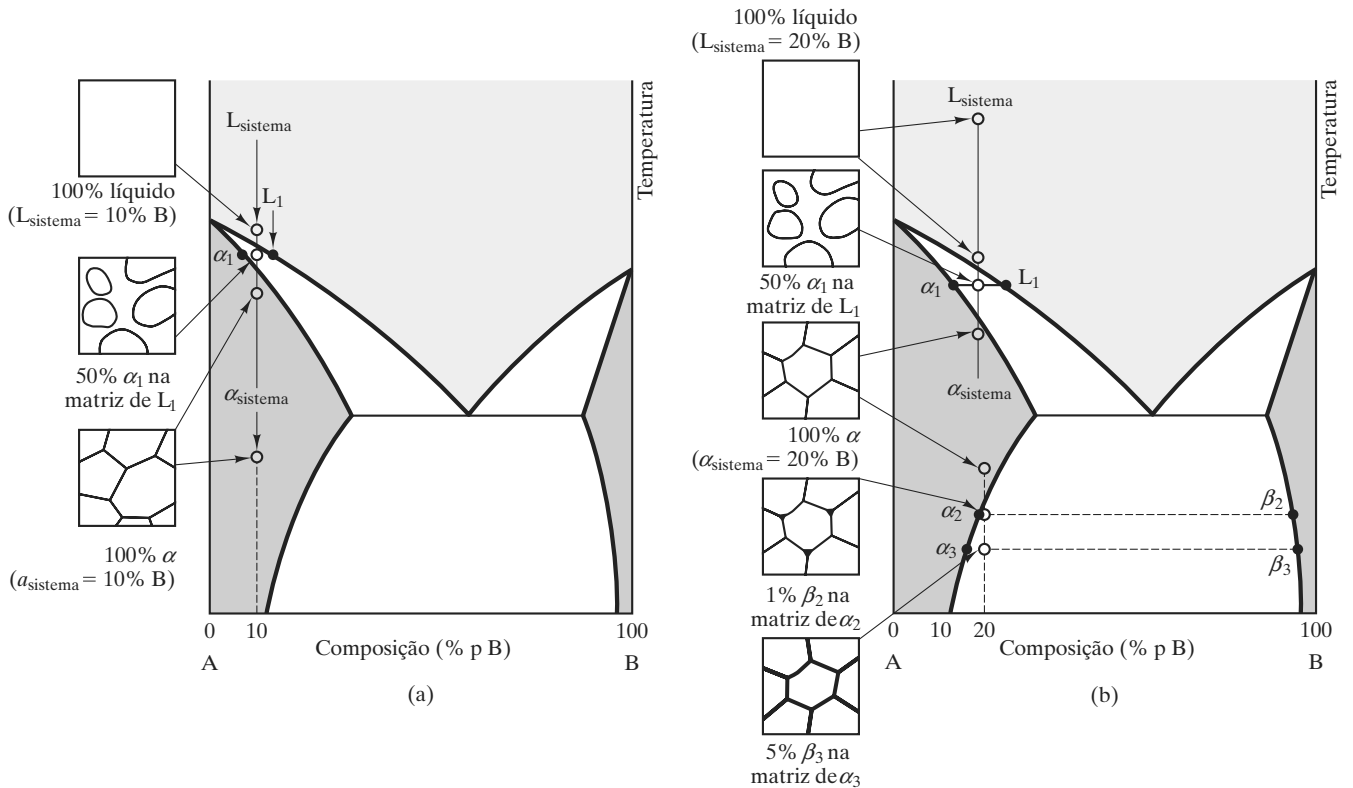



Figura 9.37 Desenvolvimento microestrutural para duas composições que evitam a reação eutética.

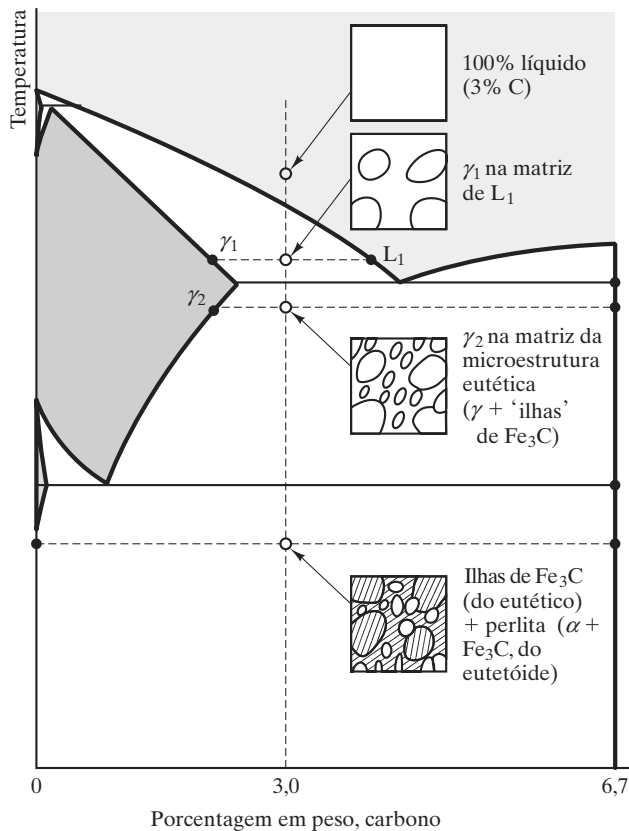



Figura 9.38 Desenvolvimento microestrutural para o ferro fundido branco (contendo 3,0% p C) mostrado com o auxílio do diagrama de fases $Fe–Fe_3C$. O esboço resultante (baixa temperatura) pode ser comparado com a micrografia da Figura 11.1a.

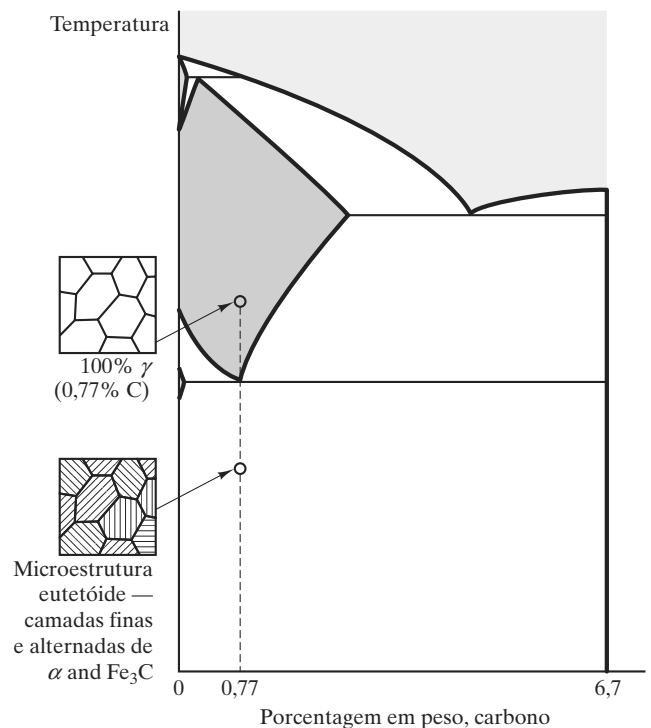



Figura 9.39 Desenvolvimento microestrutural para o aço eutetóide (contendo 0,77% p C). O esboço resultante (baixa temperatura) pode ser comparado com a micrografia da Figura 9.2.

representativo da solubilidade máxima do carbono no *Fe* α (0,02% p). Em temperatura ambiente (veja o Exemplo de Problema 9.4), essa solubilidade cai para aproximadamente zero.

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.8

Para 1 kg de ferro cinzento contendo 3% p C, calcule a quantidade de flocos de grafite presentes na microestrutura **(a)** a 1.153 °C e **(b)** em temperatura ambiente.

SOLUÇÃO

(a) Usando as figuras 9.20 e 9.42, observamos que 1.153 °C é pouco abaixo da temperatura eutética. Usando a Equação 9.10, temos

$$m_C = \frac{x - x_\gamma}{x_C - x_\gamma}(1 \text{ kg}) = \frac{3,00 - 2,08}{100 - 2,08}(1 \text{ kg})$$
$$= 0,00940 \text{ kg} = 9,40 \text{ g}$$

(b) Em temperatura ambiente, obtemos

$$m_C = \frac{x - x_\alpha}{x_C - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{3,00 - 0}{100 - 0}(1 \text{ kg})$$
$$= 0,030 \text{ kg} = 30,0 \text{ g}$$

Nota: Esse cálculo segue o sistema ideal da Figura 9.42 e ignora a possibilidade de qualquer perlita metaestável ser formada.

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.9

Considere 1 kg de liga de alumínio fundido com 10% p de silício.

(a) No resfriamento, em que temperatura o primeiro sólido apareceria?
(b) Qual é a primeira fase sólida e qual é sua composição?
(c) Em que temperatura a liga se solidificará completamente?
(d) Quanto de fase proeutética será encontrado na microestrutura?
(e) Como o silício está distribuído na microestrutura a 576 °C?

SOLUÇÃO

Seguimos esse desenvolvimento microestrutural com o auxílio da Figura 9.13.

(a) Para essa composição, o líquido está em ~595 °C.
(b) É a solução sólida α com uma composição de ~1% p Si.
(c) Na temperatura eutética, 577 °C.
(d) Praticamente toda a fase α proeutética terá sido desenvolvida por volta de 578 °C. Usando a Equação 9.9, obtemos

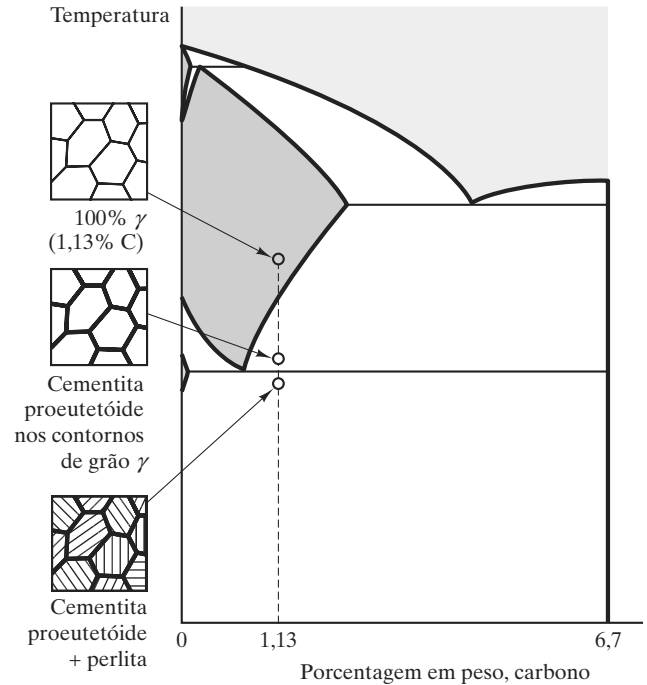



Figura 9.40 Desenvolvimento microestrutural para um aço hipereutetóide lentamente resfriado (contendo 1,13% p C).

$$m_\alpha = \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{12,6 - 10}{12,6 - 1,6}(1 \text{ kg})$$
$$= 0,236 \text{ kg} = 236 \text{ g}$$

(e) A 576° C, a microestrutura geral é $\alpha + \beta$. A quantidade de cada uma das fases é

$$m_\alpha = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{100 - 10}{100 - 1,6}(1 \text{ kg})$$
$$= 0,915 \text{ kg} = 915 \text{ g}$$

e

$$m_\beta = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha}(1 \text{ kg}) = \frac{10 - 1,6}{100 - 1,6}(1 \text{ kg})$$
$$= 0,085 \text{ kg} = 85 \text{ g}$$

Contudo, encontramos em (d) que 236 g de α estão na forma de grãos relativamente grandes da fase proeutética, dando

$$\alpha_{\text{eutético}} = \alpha_{\text{total}} - \alpha_{\text{proeutético}}$$
$$= 915 \text{ g} - 236 \text{ g} = 679 \text{ g}$$

A distribuição do silício é, então, dada pela multiplicação de sua fração em peso em cada região microestrutural pela quantidade dessa região:

Si no α proeutético = (0,016)(236 g) = 3,8 g

Si no α eutético = (0,016)(679 g) = 10,9 g

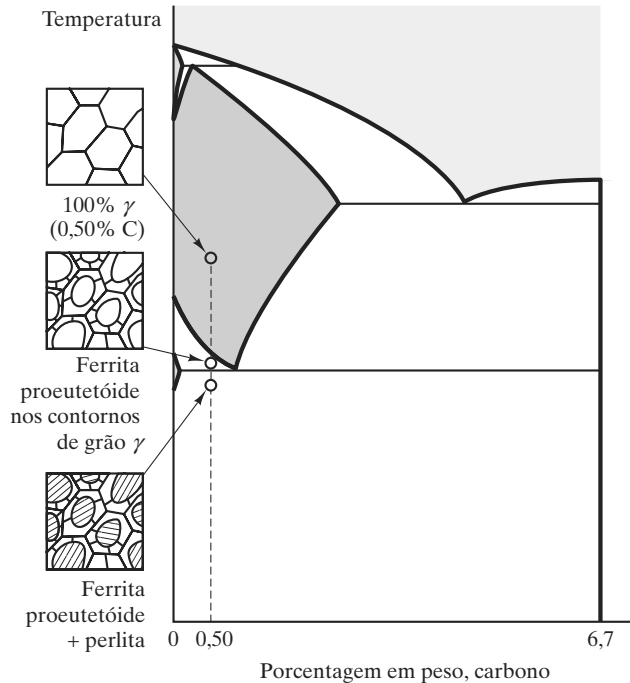



Figura 9.41 Desenvolvimento microestrutural para um aço hipoeutetóide lentamente resfriado (contendo 0,50% p C).

e

$$\text{Si no } \beta \text{ eutético} = (1{,}000)(85 \text{ g}) = 85{,}0 \text{ g}$$

Finalmente, observe que a massa total do silício nas três regiões soma 99,7 g, em vez de 100,0 g (= 10% p da liga total) devido a erros de arredondamento.

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.10

A solubilidade do cobre no alumínio cai para aproximadamente zero a 100 °C. Qual é a quantidade máxima da fase θ que se precipitará em uma liga contendo 4,5% p de cobre resfriada bruscamente e envelhecida a 100 °C? Expresse sua resposta em porcentagem em peso.

SOLUÇÃO

Conforme indicado na Figura 9.27, o limite de solubilidade da fase θ é basicamente constante para temperaturas abaixo de ~ 400 °C e está próximo de uma composição de 53% p de cobre. Usando a Equação 9.10, temos

$$\%\ \text{p}\ \theta = \frac{x - x_k}{x_\theta - x_k} \times 100\% = \frac{4{,}5 - 0}{53 - 0} \times 100\%$$
$$= 8{,}49\%$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.11

No Exemplo de Problema 9.1, consideramos uma solda Pb–Sn 50:50.

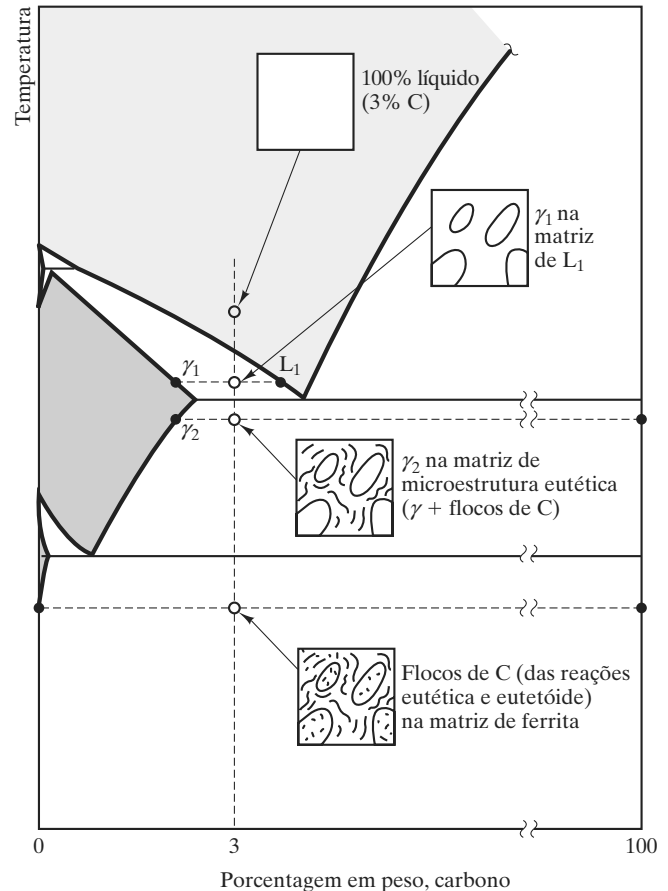



Figura 9.42 Desenvolvimento microestrutural para o ferro fundido cinzento (contendo 3,0% p C), mostrado no diagrama de fases Fe–C. O esboço em baixa temperatura resultante pode ser comparado com a micrografia da Figura 11.1b. Uma grande diferença é que, na microestrutura real, uma quantidade substancial de perlita metaestável foi formada na temperatura eutetóide. Também é interessante comparar esse esboço com o do ferro fundido branco na Figura 9.38. A pequena quantidade de silício acrescentada para promover a precipitação do grafite não aparece nesse diagrama de dois componentes.

(a) Para uma temperatura de 200 °C, determine (i) as fases presentes, (ii) suas composições e (iii) suas quantidades relativas (expressas em porcentagem em peso).

(b) Repita a parte (a) para 100 °C.

SOLUÇÃO

(a) Usando a Figura 9.16, achamos os seguintes resultados a 200 °C:

i. As fases são α e líquido.

ii. A composição de α é ~18% p Sn e a de L é ~54% p Sn.

iii. Usando as equações 9.9 e 9.10, temos

$$\%\ \text{p}\ \alpha = \frac{x_L - x}{x_L - x_\alpha} \times 100\% = \frac{54 - 50}{54 - 18} \times 100\%$$
$$= 11{,}1\%$$

e

$$\%\ \text{p L} = \frac{x - x_\alpha}{x_L - x_\alpha} \times 100\% = \frac{50-18}{54-18} \times 100\%$$
$$= 88{,}9\%$$

(b) De modo semelhante, a 100 °C, obtemos

i. α e β.

ii. α é ~5% p Sn e b é ~99% p Sn.

iii.

$$\%\ \text{p}\ \alpha = \frac{x_\beta - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} \times 100\% = \frac{99-50}{99-5} \times 100\% = 52{,}1\%$$

e

$$\%\ \text{p}\ \beta = \frac{x - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} \times 100\% = \frac{50-5}{99-5} \times 100\% = 47{,}9\%$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 9.12

Uma cerâmica refratária de argila pode ser feita pelo aquecimento da caulinita bruta, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, expelindo, assim, a água de hidratação. Determine as fases presentes, suas composições e suas quantidades para a microestrutura resultante (abaixo da temperatura eutética).

SOLUÇÃO

Uma pequena modificação na fórmula da caulinita ajuda a esclarecer a formação desse produto cerâmico:

$$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

A operação de aquecimento gera

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{calor}} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \uparrow$$

O sólido restante, então, tem uma composição global de

$$\%\ \text{mol}\ Al_2O_3 = \frac{\text{mol}\ Al_2O_3}{\text{mol}\ Al_2O_3 + \text{mol}\ SiO_2} \times 100\%$$
$$= \frac{1}{1+2} \times 100\% = 33{,}3\%$$

Usando a Figura 9.23, vemos que a composição global se encontra na região bifásica SiO_2 + mulita abaixo da temperatura eutética. A composição do SiO_2 é 0% mol Al_2O_3 (ou seja, 100% SiO_2). A composição da mulita é 60% mol Al_2O_3.

Usando as equações 9.9 e 9.10, temos

$$\%\ \text{mol}\ SiO_2 = \frac{x_{\text{mulita}} - x}{x_{\text{mulita}} - x_{SiO_2}} \times 100\% = \frac{60-33{,}3}{60-0} \times 100\%$$
$$= 44{,}5\%\ \text{mol}$$

e

$$\%\ \text{mol mulita} = \frac{x - x_{SiO_2}}{x_{\text{mulita}} - x_{SiO_2}} \times 100\% = \frac{33{,}3-0}{60-0} \times 100\%$$
$$= 55{,}5\%\ \text{mol}$$

Nota: Como o diagrama de fases do Al_2O_3–SiO_2 é apresentado em percentual molar, fizemos nossos cálculos em um sistema de unidades coerente. Seria uma tarefa simples converter os resultados para percentual em peso usando os dados do Apêndice 1.

PROBLEMA PRÁTICO 9.6

No Exemplo de Problema 9.6, calculamos a informação microestrutural sobre a fase β para a liga de 70% p B na Figura 9.35. De modo semelhante, calcule **(a)** a quantidade da fase α em T_3 para 1 kg de uma liga com 50% p B e **(b)** a fração em peso dessa fase α em T_3, que é proeutética. (Veja também a Figura 9.36.)

PROBLEMA PRÁTICO 9.7

Calcule a quantidade de cementita proeutetóide nos contornos de grão em 1 kg do aço hipereutetóide com 1,13% p C ilustrado na Figura 9.40. (Veja o Exemplo de Problema 9.7.)

PROBLEMA PRÁTICO 9.8

No Exemplo de Problema 9.8, a quantidade de carbono em 1 kg de um ferro cinzento com 3% p C é calculada em duas temperaturas. Desenhe um gráfico da quantidade em função da temperatura no intervalo que vai de 1.135 °C até a temperatura ambiente.

PROBLEMA PRÁTICO 9.9

No Exemplo de Problema 9.9, monitoramos o desenvolvimento microestrutural para 1 kg de uma liga 10% p Si–90% p Al. Repita esse problema para uma liga 20% p Si–80% p Al.

PROBLEMA PRÁTICO 9.10

No Exemplo de Problema 9.10, calculamos o percentual em peso da fase θ na temperatura ambiente em uma liga 95,5 Al–4,5 Cu. Faça um gráfico do percentual em peso de θ (em função da temperatura) que ocorreria no resfriamento lento em um intervalo de temperatura de 548 °C até a temperatura ambiente.

PROBLEMA PRÁTICO 9.11

Calcule as microestruturas para **(a)** uma solda Pb–Sn 40:60 e **(b)** uma solda Pb–Sn 60:40 a 200 °C e 100 °C. (Veja o Exemplo de Problema 9.11.)

PROBLEMA PRÁTICO 9.12

Na nota do Exemplo de Problema 9.12, indicamos que os resultados podem ser facilmente convertidos para percentual em peso. Faça essas conversões.

RESUMO

O desenvolvimento da microestrutura durante o resfriamento lento dos materiais a partir do estado líquido pode ser analisado por meio de diagramas de fases. Esses 'mapas' identificam as quantidades e composições das fases que são estáveis em determinadas temperaturas. Os diagramas de fases podem ser imaginados como indicadores visuais da regra das fases de Gibbs. Neste capítulo, restringimos nossa discussão a diagramas binários, que representam as fases presentes em diversas temperaturas e composições (com pressão fixa em 1 atm) nos sistemas com dois componentes; os componentes podem ser elementos ou compostos.

Vários tipos de diagramas binários normalmente são encontrados. Para componentes muito semelhantes, a solubilidade sólida completa pode ocorrer tanto no estado sólido como no estado líquido. Na região de duas fases (solução líquida + solução sólida), a composição de cada fase é indicada por uma linha de amarração. Muitos sistemas binários exibem uma reação eutética, em que uma composição com ponto de fusão baixo (eutético) produz uma microestrutura granular fina, com duas fases. Esses diagramas eutéticos são associados à solubilidade sólida limitada. O análogo em estado completamente sólido para a reação eutética é a reação eutetóide, em que uma única fase sólida se transforma sob resfriamento em uma microestrutura granular fina de duas outras fases sólidas. A reação peritética representa a fusão incongruente de um composto sólido. Na fusão, o composto se transforma em um líquido e em outro sólido, cada um com uma composição diferente do composto original. Muitos diagramas binários incluem diversos compostos intermediários, levando a uma aparência relativamente complexa. No entanto, esses diagramas binários gerais sempre podem ser reduzidos a um diagrama binário simples, associado à composição global de interesse.

A linha de amarração que identifica as composições das fases em uma região bifásica também pode ser usada para calcular a quantidade de cada fase. Esse cálculo é feito usando-se a regra da alavanca, em que a linha de amarração é tratada como uma alavanca com seu pivô localizado na composição global. As quantidades das duas fases são tais que 'equilibram a alavanca'. A regra da alavanca, naturalmente, é uma analogia mecânica, mas segue diretamente de um equilíbrio de massas para o sistema de duas fases. A regra da alavanca pode ser usada para acompanhar o desenvolvimento microestrutural, enquanto uma composição global é lentamente resfriada a partir da fusão, o que é especialmente útil para se entender a microestrutura que resulta em uma composição próxima de uma composição eutética. Diversos diagramas binários importantes para as indústrias de metais e cerâmicas foram dados neste capítulo. Uma ênfase especial foi dada ao sistema Fe–Fe_3C, que fornece a principal base científica para as indústrias do ferro e do aço.

PRINCIPAIS TERMOS

austenita (202)
campo de fase (198)
componente (195)
composição eutética (200)
composição hipereutética (213)
composição hipereutetóide (214)
composição hipoeutética (213)
composição hipoeutetóide (214)
composto intermediário (204)
desenvolvimento microestrutural (212)
diagramas binários (198)
diagrama de fases (197)
diagrama eutético (200)
diagrama eutetóide (202)
diagrama geral (204)
diagrama peritético (204)
diagramas ternários (198)
equilíbrio de massa (209)
estado (196)
fase (195)
ferro fundido branco (214)
ferro fundido cinzento (214)
fusão congruente (203)
fusão incongruente (203)
graus de liberdade (196)
linha de amarração (198)
linha liquidus (198)
linha solidus (198)
metaestável (203)
ponto de estado (198)
ponto invariante (198)
proeutético (213)
proeutetóide (214)
reação eutética (202)
reação peritética (204)
refinamento por zonas (212)
regra da alavanca (210)
regra das fases de Gibbs (196)
solução sólida completa (198)
temperatura eutética (200)
variáveis de estado (196)

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, Ohio: ASM International, 1992.

Binary Alloy Phase Diagrams, 2. ed., vols. 1–3. Massalski, TB e outros (eds.). Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. O resultado de um programa de cooperação entre a ASM International e o National Institute of Standards and Technology para a análise crítica de 4.700 sistemas de diagrama de fases.

Phase Equilibria Diagrams, vols. 1–13, Ohio: American Ceramic Society, 1964–2001.

PROBLEMAS

9.1 • A regra das fases

9.1. Aplique a regra das fases de Gibbs aos diversos pontos no diagrama de fases, com um componente, da H_2O (Figura 9.3).

9.2. Aplique a regra das fases de Gibbs aos diversos pontos no diagrama de fases do ferro puro (Figura 9.4).

9.3. Calcule os graus de liberdade para uma liga de cobre-níquel 50:50 a **(a)** 1.400 °C, onde ela existe como uma única fase líquida; **(b)** 1.300 °C, onde ela existe como uma mistura de duas fases de soluções líquida e sólida; e **(c)** 1.200 °C, onde ela existe como uma única fase de solução sólida. Considere uma pressão constante de 1 atm sobre a liga em cada caso.

9.4. Na Figura 9.7, a regra das fases de Gibbs foi aplicada a um diagrama de fases hipotético. De um modo semelhante, aplique a regra das fases a um esboço do diagrama de fases do sistema Pb–Sn (Figura 9.16).

9.5. Aplique a regra das fases de Gibbs a um esboço do diagrama de fases do sistema MgO–Al_2O_3 (Figura 9.26).

9.6. Aplique a regra das fases de Gibbs aos diversos pontos no diagrama de fases do sistema Al_2O_3–SiO_2 (Figura 9.23).

9.2 • O diagrama de fases

9.7. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural que ocorrerá no resfriamento lento de um líquido formado por partes iguais (em peso) de cobre e níquel (veja a Figura 9.9).

9.8. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural que ocorrerá no resfriamento lento de um líquido composto por 50% p Al e 50% p Si (veja a Figura 9.13).

9.9. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural que ocorrerá no resfriamento lento de um líquido formado por 87,4% p Al e 12,6% p Si (veja a Figura 9.13).

9.10. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural durante o resfriamento lento de um líquido composto de **(a)** 10% p Pb–90% p Sn, **(b)** 40% p Pb–60% p Sn e **(c)** 50% p Pb–50% p Sn (veja a Figura 9.16).

9.11. Repita o Problema 9.10 para um líquido composto por 38,1% p Pb – 61,9% p Sn.

9.12. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural que ocorrerá no resfriamento lento de uma liga com partes iguais (em peso) de alumínio e fase $\theta(Al_2Cu)$ (veja a Figura 9.27).

9.13. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural que ocorrerá no resfriamento lento de um líquido composto de **(a)** 20% p Mg, 80% p Al e **(b)** 80% p Mg, 20% p Al (veja a Figura 9.28).

9.14. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural durante o resfriamento lento de um bronze 30:70 (Cu com 30% p Zn). Veja a Figura 9.29 para o diagrama de fases do Cu–Zn.

9.15. Repita o Problema 9.14 para um bronze 35:65.

9.16. Descreva qualitativamente o desenvolvimento microestrutural durante o resfriamento lento de **(a)** uma cerâmica 50% mol Al_2O_3–50% mol SiO_2 e **(b)** uma cerâmica 70% mol Al_2O_3–30% mol SiO_2 (veja a Figura 9.23).

9.3 • A regra da alavanca

9.17. Calcule a quantidade de cada fase presente em 1 kg de uma liga de solda 50% p Ni–50% p Cu a **(a)** 1.400 °C, **(b)** 1.300 °C e **(c)** 1.200 °C (veja a Figura 9.9).

9.18. Calcule a quantidade de cada fase presente em 1 kg de uma liga de solda 50% p Pb – 50% p Sn a **(a)** 300 °C, **(b)** 200 °C, **(c)** 100 °C e **(d)** 0 °C (veja a Figura 9.16).

9.19. Repita o Problema 9.18 para uma liga de solda 60% p Pb–40% p Sn.

9.20. Repita o Problema 9.18 para uma liga de solda 80% p Pb–20% p Sn.

9.21. Calcule a quantidade de cada fase presente em 50 kg de um bronze com composição 35% p Zn–65% p Cu a **(a)** 1.000 °C, **(b)** 900 °C, **(c)** 800 °C, **(d)** 700 °C, **(e)** 100 °C e **(f)** 0 °C (veja a Figura 9.29).

9.22. Um pouco de alumínio de uma camada de 'metalização' em um dispositivo eletrônico no estado sólido se difundiu para o substrato de silício. Perto da superfície, o silício tem uma concentração global de 1,0% p Al. Nessa região, que porcentagem da microestrutura seria composta de precipitados de fase *a*, assumindo o equilíbrio? (Veja a Figura 9.13 e considere que os li-

mites das fases a 300 °C serão essencialmente os mesmos à temperatura ambiente.)

9.23. Calcule a quantidade de α proeutetóide nos contornos de grão em 1 kg de um aço estrutural 1020 comum (contendo 0,20% p C). (Veja a Figura 9.19.)

9.24. Repita o Problema 9.23 para um aço estrutural 1040 (com 0,40% p C).

9.25. A estequiometria ideal da fase *p* no sistema Al–Mg é $Al_{12}Mg_{17}$. **(a)** Qual é a porcentagem atômica do Al em excesso na composição *p* mais rica em alumínio a 450 °C? **(b)** Qual é a porcentagem atômica do Mg em excesso na composição *p* mais rica em magnésio a 437 °C? (Veja a Figura 9.28.)

•9.26. Suponha que você tenha um cadinho contendo 1 kg de uma liga de composição 90% p Sn–10% p Pb a uma temperatura de 184 °C. Quanto Sn você teria que acrescentar ao cadinho para solidificar completamente a liga sem alterar a temperatura do sistema? (Veja a Figura 9.16.)

9.27. Determine as fases presentes, suas composições e suas quantidades (abaixo da temperatura eutética) para um refratário feito de frações molares iguais de caulinita e mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). (Veja a Figura 9.23.)

9.28. Repita o Problema 9.27 para um refratário feito de frações molares iguais de caulinita e sílica (SiO_2).

•9.29. Você possui estoques de caulinita, sílica e mulita como matérias-primas. Usando caulinita mais sílica ou mulita, calcule a composição da mistura (em percentual em peso) necessária para produzir uma microestrutura final que seja equimolar em sílica e mulita. (Veja a Figura 9.23.)

9.30. Calcule as fases presentes, suas composições e suas quantidades (em percentual em peso) para a microestrutura a 1.000 °C para **(a)** um refratário de espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$) com 1% p de MgO em excesso (ou seja, 1 g de MgO para cada 99 g de $MgO \cdot Al_2O_3$) e **(b)** um refratário de espinélio com 1% p de Al_2O_3 em excesso. (Veja a Figura 9.26.)

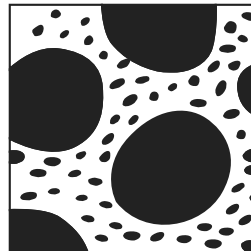
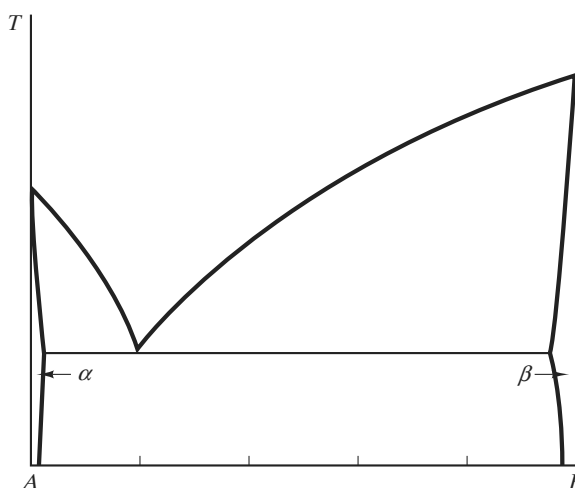
9.31. Deseja-se que uma zircônia parcialmente estabilizada (para uma nova aplicação estrutural) tenha uma microestrutural equimolar de zircônia tetragonal e cúbica a uma temperatura de trabalho de 1.500 °C. Calcule o conteúdo de CaO apropriado (em percentual em peso) para essa cerâmica estrutural. (Veja a Figura 9.30.)

9.32. Repita o Problema 9.31 para uma microestrutura com frações em peso iguais de zircônia tetragonal e cúbica.

9.33. Calcule a quantidade de cada fase presente em um refratário de alumina de 1 kg com composição 70% mol Al_2O_3–30% mol SiO_2 a **(a)** 2.000 °C, **(b)** 1.900 °C e **(c)** 1.800 °C. (Veja a Figura 9.23.)

9.34. Em um ensaio de laboratório, uma difração de raios X quantitativa determina que um tijolo refratário tenha uma fase com 25% p de alumina e 75% p de solução sólida de mulita. Qual é o conteúdo total de SiO_2 (em % p) desse material? (Veja a Figura 9.23.)

9.35. Uma cerâmica estrutural importante é a PSZ, que tem uma composição encontrada na região bifásica ZrO_2–ZrO_2 cúbico (SS). Use a Figura 9.30 para calcular a quantidade de cada fase presente em uma PSZ com 10% mol CaO a 500 °C.

•9.36. Em um experimento de laboratório de materiais, um aluno esboça uma microestrutura observada sob um microscópio óptico. O esboço aparece como

O diagrama de fases para esse sistema de liga é

Determine **(a)** se as regiões pretas no esboço representam a fase α ou β e **(b)** a composição aproximada da liga.

9.4 • Desenvolvimento de microestruturas durante o resfriamento lento

9.37. Calcule **(a)** a fração em peso da fase α que é proeutética em uma liga 10% p Si–90% p Al a 576 °C e **(b)** a fração em peso da fase β que é proeutética em uma liga 20% p Si–80% p Al a 576 °C.

9.38. Faça o gráfico do percentual em peso das fases presentes em função da temperatura para uma liga 10% p Si–90% p Al resfriada lentamente de 700 a 300 °C.

9.39. Faça o gráfico do percentual em peso das fases presentes em função da temperatura para uma liga 20% p Si–80% p Al resfriada lentamente de 800 a 300 °C.

9.40. Calcule a fração em peso da mulita que é proeutética em um refratário 20% mol Al_2O_3–80% mol SiO_2 resfriado lentamente até a temperatura ambiente.

9.41. A análise microestrutural de uma liga Al–Si resfriada lentamente indica que existe uma fase proeutética rica em silício a 5% vol. Calcule a composição global da liga (em percentual em peso).

9.42. Repita o Problema 9.41 para uma fase proeutética rica em silício a 10% vol.

9.43. Calcule a quantidade de γ proeutético que se formou a 1.149 °C no resfriamento lento do ferro fundido branco com 3,0% p C, ilustrado na Figura 9.38. Considere um total de 100 kg de ferro fundido.

9.44. Faça o gráfico do percentual em peso das fases presentes em função da temperatura para o ferro fundido branco com 3,0% p C, ilustrado na Figura 9.38 e resfriado lentamente de 1.400 para 0 °C.

9.45. Faça o gráfico do percentual em peso das fases presentes em função da temperatura de 1.000 para 0 °C para o aço eutetóide com 0,77% p C, ilustrado na Figura 9.39.

9.46. Faça o gráfico do percentual em peso das fases presentes em função da temperatura de 1.000 para 0 °C para o aço hipereutetóide com 1,13% p C, ilustrado na Figura 9.40.

9.47. Faça o gráfico do percentual em peso das fases presentes em função da temperatura de 1.000 para 0 °C para um aço estrutural 1020 comum (com 0,20% p C).

9.48. Repita o Problema 9.47 para um aço estrutural 1040 (com 0,40% p C).

9.49. Faça o gráfico do percentual em peso das fases presentes em função da temperatura de 1.000 para 0 °C para o aço hipoeutetóide com 0,50% p C, ilustrado na Figura 9.41.

9.50. Faça o gráfico do percentual em peso das fases presentes em função da temperatura de 1.400 para 0 °C para um ferro fundido branco com uma composição global de 2,5% p C.

9.51. Faça o gráfico do percentual em peso de todas as fases presentes em função da temperatura de 1.400 para 0 °C para um ferro fundido cinzento com uma composição global de 3,0% p C.

9.52. Repita o Problema 9.51 para um ferro fundido cinzento com uma composição global de 2,5% p C.

9.53. Ao comparar a microestrutura esquemática em equilíbrio na Figura 9.42 com a microestrutura real, à temperatura ambiente, mostrada na Figura 11.1b, fica aparente que a perlita metaestável pode se formar na temperatura eutetóide (devido a um tempo insuficiente para a formação mais estável, porém mais lenta, do grafite). Supondo que as figuras 9.20 e 9.42 sejam precisas para 100 kg de um ferro fundido cinzento (3,0% p C) até 738 °C, mas que a perlita se forme sob resfriamento através da temperatura eutetóide, calcule a quantidade de perlita esperada na microestrutura à temperatura ambiente.

9.54. Para as suposições no Problema 9.53, calcule a quantidade de grafite em flocos na microestrutura à temperatura ambiente.

9.55. Faça o gráfico da porcentagem em peso das fases presentes em função da temperatura de 800 até 300 °C para uma liga 95 Al–5 Cu.

9.56. Considere 1 kg de um bronze com composição 35% p Zn–65% p Cu. **(a)** Sob resfriamento, em que temperatura o primeiro sólido apareceria? **(b)** Qual é a primeira fase sólida a aparecer e qual é sua composição? **(c)** Em que temperatura a liga se solidificará completamente? **(d)** Sobre que intervalo de temperatura a microestrutura será composta completamente pela fase α?

9.57. Repita o Problema 9.56 para 1 kg de um bronze com composição 30% p Zn–70% p Cu.

9.58. Faça o gráfico da porcentagem em peso das fases presentes em função da temperatura de 1.000 a 0 °C para um bronze 35% p Zn–65% p Cu.

9.59. Repita o Problema 9.58 para um bronze 30% p Zn–70% p Cu.

9.60. Repita o Problema 9.58 para 1 kg de bronze com uma composição de 15% p Zn–85% p Cu.

9.61. Para um bronze 15% p Zn–85% p Cu, faça o gráfico da porcentagem em peso das fases presentes em função da temperatura de 1.100 °C até 0 °C.

9.62. Calcule a quantidade de fase β que se precipitaria de 1 kg da liga 95% p Al–5% p Mg lentamente resfriada até 100 °C.

9.63. Identifique os intervalos de composição no sistema Al–Mg para o qual a precipitação do tipo ilustrado no Exemplo de Problema 9.10 pode ocorrer (ou seja, uma segunda fase pode precipitar de uma microestrutura monofásica sob resfriamento).

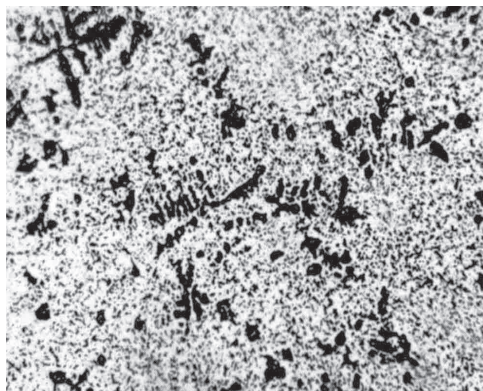
9.64. Faça o gráfico da porcentagem em peso das fases presentes em função da temperatura de 700 até 100 °C para uma liga 90 Al–10 Mg.

9.65. Um lote de solda é fabricado pela fusão de 64 g de uma liga de Pb–Sn 40:60 com 53 g de uma liga Pb–Sn 60:40. Calcule as quantidades de fase α e β que estariam presentes na liga global, supondo que ela fosse resfriada lentamente até a temperatura ambiente, 25 °C.

9.66. Faça o gráfico da porcentagem em peso das fases presentes em função da temperatura de 400 até 0 °C para uma solda Pb–Sn 50:50 resfriada lentamente.

9.67. Faça o gráfico das fases presentes (em percentual molar) em função da temperatura para o aquecimento de um refratário com a composição 60% mol Al_2O_3 –40% mol MgO de 1.000 até 2.500 °C.

9.68. Faça o gráfico das fases presentes (em percentual molar) em função da temperatura para o aquecimento de uma zircônia parcialmente estabilizada com 10% mol CaO da temperatura ambiente até 2.800 °C.

Capítulo 10 Cinética – tratamento térmico

A microestrutura de uma solda macia eutética rapidamente resfriada (≈ 38% p Pb – 62% p Sn) consiste em glóbulos de solução sólida rica em chumbo (escura) em uma matriz de solução sólida rica em estanho (branca), 375X. O contraste com a microestrutura lentamente resfriada na abertura do Capítulo 9 ilustra o efeito do tempo sobre o desenvolvimento microestrutural. (De ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Ohio: Materials Park, vol. 3, 1992.)

O Capítulo 9 introduziu a ferramenta poderosa dos diagramas de fases para descrever o desenvolvimento microestrutural em equilíbrio durante o resfriamento lento a partir da fusão. Contudo, naquele capítulo, avisamos que tais diagramas representam a microestrutura que 'deveria' se desenvolver, supondo que a temperatura fosse alterada lentamente e o suficiente para manter o equilíbrio em todos os instantes. Na prática, o processamento de materiais, como grande parte da vida diária, é corrido, e o tempo se torna um fator importante. O aspecto prático desse conceito é o **tratamento térmico**, o histórico da temperatura *versus* tempo necessário para gerar uma microestrutura desejada. A base fundamental para o tratamento térmico é a **cinética**, que definiremos como a ciência das transformações de fase dependentes do tempo.

Começamos adicionando uma escala de tempo aos diagramas de fases para mostrar a aproximação do equilíbrio. Um tratamento sistemático desse tipo gera um *diagrama TTT*, que resume, para determinada composição, a conclusão percentual de certa transformação de fase nos eixos de temperatura – tempo (gerando os três 'T's' de temperatura, tempo e transformação). Esses diagramas são mapas no mesmo sentido que os diagramas de fases. Os diagramas TTT podem incluir descrições de transformações que envolvem a difusão no estado sólido dependente do tempo e transformações que ocorrem por um mecanismo de cisalhamento rápido, basicamente independente do tempo. Assim como os diagramas de fases, algumas das melhores ilustrações dos diagramas TTT envolvem ligas ferrosas. Exploraremos algumas das considerações básicas no tratamento térmico do aço. Relacionado a esse conceito está a caracterização do *endurecimento*. O *endurecimento por precipitação* é um tratamento térmico importante, ilustrado por algumas ligas não-ferrosas. *Recozimento* é um tratamento térmico que leva à dureza reduzida por meio de sucessivos estágios de *recuperação*, *recristalização* e *crescimento de grão*. O tratamento térmico não é um tópico restrito à metalurgia. Para ilustrar esse fato, concluímos este capítulo com uma discussão sobre algumas transformações de fase importantes em sistemas não-metálicos.

10.1 Tempo – a terceira dimensão

O tempo não apareceu em nenhuma forma quantitativa na discussão sobre diagramas de fases no Capítulo 9. Fora a exigência de que as mudanças de temperatura ocorressem de modo relativamente lento, não consideramos o tempo um parâmetro. Os diagramas de fases resumiram os estados em equilíbrio e, como tais, esses estados (e as microestruturas associadas) devem permanecer estáveis e inalterados com o tempo. No entanto, essas estruturas em equilíbrio levam tempo para se desenvolver, e a aproximação do equilíbrio pode ser representada em uma escala de tempo.* Uma ilustração simples desse conceito é

* A relação entre termodinâmica e cinética é explorada no capítulo sobre termodinâmica disponível no site do livro.

dada na Figura 10.1, que mostra um eixo de tempo perpendicular ao plano composição–temperatura de um diagrama de fases. Para o componente A, o diagrama de fases indica que o sólido A deverá existir em qualquer temperatura abaixo do ponto de fusão. A Figura 10.1, porém, indica que o tempo exigido para a fase líquida se transformar em sólida é uma forte função da temperatura.

Outra forma de expressar essa idéia é que o tempo necessário para a conclusão da reação de solidificação varia com a temperatura. Para comparar os tempos de reação de modo coerente, a Figura 10.1 representa o caso ideal de resfriamento do líquido do ponto de fusão instantaneamente para alguma temperatura inferior e, depois, a medição do tempo para a solidificação se completar nessa temperatura. À primeira vista, a natureza do gráfico na Figura 10.1 pode parecer surpreendente. A reação prossegue lentamente perto do ponto de fusão e em temperaturas relativamente baixas. A reação é mais rápida em alguma temperatura intermediária. Para entender essa curva de transformação 'em forma de joelho', temos de explorar alguns conceitos fundamentais da teoria da cinética.

Para essa discussão, focalizamos mais de perto a precipitação de um sólido monofásico dentro de uma matriz líquida (Figura 10.2). Esse processo é um exemplo da **nucleação homogênea**, ou seja, a precipitação ocorre dentro de um meio completamente homogêneo. O caso mais comum é a **nucleação heterogênea**, em que a precipitação ocorre em alguma imperfeição estrutural, como uma superfície estranha. A imperfeição reduz a energia de superfície associada à formação da nova fase.

Até mesmo a nucleação homogênea é complicada. O processo de precipitação, na realidade, ocorre em dois estágios. O primeiro estágio é a **nucleação**. A nova fase, que se forma porque é mais estável, aparece inicialmente como pequenos núcleos. Esses núcleos resultam de flutuações atômicas locais e, normalmente, têm apenas algumas centenas de átomos de tamanho. Esse estágio inicial envolve a produção aleatória de muitos núcleos. Somente aqueles maiores que determinado tamanho são estáveis e podem continuar a crescer. Esses núcleos de tamanho crítico precisam ser grandes o suficiente para deslocar a energia de formação para a interface sólido–líquido. A velocidade de nucleação (ou seja, a velocidade com que os núcleos de tamanho crítico ou maior aparecem) é o resultado de dois fatores concorrentes. Na temperatura exata de transformação (neste caso, o ponto de fusão), as fases sólida e líquida estão em equilíbrio e não existe uma força motriz para que a transformação ocorra. À medida que o líquido é resfriado abaixo da temperatura de transformação, ele se torna cada vez mais instável. A teoria clássica da nucleação é baseada em um balanço de energia entre o núcleo e o líquido a seu redor. O princípio-chave é que um pequeno agrupamento de átomos (o núcleo) será estável somente se o crescimento posterior reduzir a energia líquida do sistema. Considerando o núcleo da Figura 10.2a esférico, o balanço de energias pode ser ilustrado como na Figura 10.3, demonstrando que o núcleo será estável se seu raio, r, for maior que um valor crítico, r_c.

A força motriz para a solidificação aumenta com a diminuição da temperatura, e a velocidade da nucleação aumenta bruscamente. Esse aumento não pode continuar indefinidamente. O agrupamento dos átomos para formar um núcleo é um processo de difusão em escala local. Assim, a velocidade dessa etapa diminuirá com a diminuição da temperatura. A diminuição da ve-

Figura 10.1 Ilustração esquemática da aproximação do equilíbrio. (a) O tempo para a conclusão da solidificação é uma forte função da temperatura, com o tempo mínimo ocorrendo para uma temperatura consideravelmente menor que o ponto de fusão. (b) O plano temperatura–tempo com uma curva de transformação. Veremos mais adiante que o eixo do tempo normalmente é representado em uma escala logarítmica.

Figura 10.2 (a) Em uma escala microscópica, um sólido se precipita em uma matriz líquida. O processo de precipitação é visto na escala atômica como (b) um agrupamento de átomos adjacentes para formar (c) um núcleo cristalino seguido pelo (d) crescimento da fase cristalina.

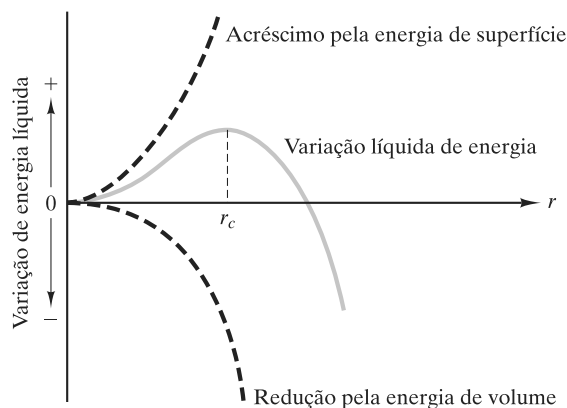



Figura 10.3 A teoria clássica da nucleação envolve um balanço de energias entre o núcleo e o líquido a seu redor. Um núcleo (agrupamento de átomos) mostrado na Figura 10.2(c) será estável somente se um crescimento adicional reduzir a energia líquida do sistema. Um núcleo idealmente esférico será estável se seu raio, r, for maior que um valor crítico, r_c.

locidade tem natureza exponencial e é outro exemplo do comportamento de Arrhenius (veja a Seção 5.1). A velocidade global de nucleação reflete esses dois fatores, aumentando de zero na temperatura de transformação (T_m) até um valor máximo em algum ponto abaixo de T_m e, depois, diminuindo com outras reduções na temperatura (Figura 10.4). De uma maneira preliminar, agora temos uma explicação para a forma da curva da Figura 10.1. O tempo para a reação é longo imediatamente abaixo da temperatura de transformação porque a força propulsora para essa reação é pequena e sua velocidade é, portanto, pequena. O tempo para reação novamente é longo em baixas temperaturas, pois a velocidade de difusão é pequena. Em geral, o eixo do tempo na Figura 10.1 é o inverso do eixo da taxa na Figura 10.4.

Nossa explicação da Figura 10.1 usando a Figura 10.4 é preliminar porque ainda não incluímos a etapa de crescimento (veja a Figura 10.2). Esse processo, como o agrupamento inicial dos átomos na nucleação, tem natureza difusional. Dessa forma, a taxa de crescimento, $\dot{G}$, é uma expressão de Arrhenius,

$$\dot{G} = Ce^{-Q/RT} \tag{10.1}$$

onde C é uma constante pré-exponencial, Q é a energia de ativação para a autodifusão nesse sistema, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Essa expressão é discutida com detalhes na Seção 5.1. A Figura 10.5 mostra a taxa de nucleação, $\dot{N}$, e a taxa de crescimento, $\dot{G}$, juntas. A taxa de transformação geral aparece como um produto de $\dot{N}$ e $\dot{G}$. Essa imagem mais completa da transformação de fases mostra o mesmo comportamento geral da taxa de nucleação. A temperatura correspondente à taxa máxima se deslocou, mas o argumento geral permaneceu o mesmo. A taxa máxima ocorre em um intervalo de temperatura onde as forças motrizes para as taxas de solidificação e difusão são significativas. Embora esse princípio explique as curvas em forma de joelho de uma maneira qualitativa, temos de reconhecer que as curvas de transformação para muitos materiais práticos da engenharia constantemente incluem fatores adicionais, como os múltiplos mecanismos de difusão e deformações mecânicas associadas a transformações no estado sólido.

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.1

A 900 °C, a taxa de crescimento, G, é um termo dominante na cristalização de uma liga de cobre.

Figura 10.4 A taxa de nucleação é um produto de duas curvas que representam dois fatores opostos (instabilidade e difusividade).

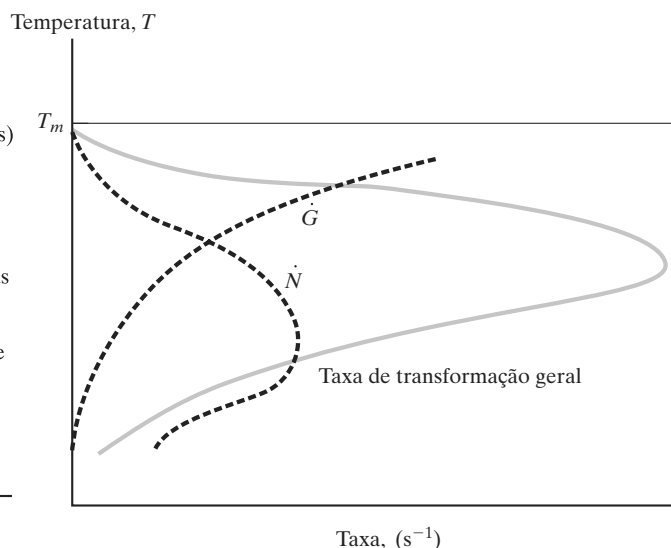



Figura 10.5 A taxa de transformação geral é o produto da taxa de nucleação, $\dot{N}$, (da Figura 10.4) pela taxa de crescimento, $\dot{G}$ (dada na Equação 10.1).

Reduzindo a temperatura do sistema para 400 °C, a taxa de crescimento cai seis ordens de grandeza e, efetivamente, reduz a taxa de cristalização para zero. Calcule a energia de ativação para a autodifusão nesse sistema de liga.

SOLUÇÃO

A seguir, vemos uma aplicação direta da Equação 10.1:

$$\dot{G} = Ce^{-Q/RT}$$

Considerando duas temperaturas diferentes, temos

$$\frac{\dot{G}_{900\,°C}}{\dot{G}_{400\,°C}} = \frac{Ce^{-Q/R(900+273)\mathrm{K}}}{Ce^{-Q/R(400+273)\mathrm{K}}}$$
$$= e^{-Q/R(1/1.173-1/673)\mathrm{K}^{-1}}$$

o que gera

$$Q = \frac{R \ln(\dot{G}_{900\,°C}/\dot{G}_{400\,°C})}{(1/1.173-1/673)\mathrm{K}^{-1}} /$$
$$= \frac{[8{,}314\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}] \ln 10^6}{(1/1.173-1/673)\mathrm{K}^{-1}} = 181\ \mathrm{kJ/mol}.$$

Nota: Como a velocidade de cristalização é muito alta em temperaturas elevadas, não é possível suprimir a cristalização completamente, a menos que o resfriamento seja realizado em velocidades excepcionalmente altas. Os resultados, nesses casos especiais, são os interessantes metais amorfos (veja a Seção 4.5).

PROBLEMA PRÁTICO 10.1

No Exemplo de Problema 10.1, a energia de ativação para o crescimento do cristal em uma liga de cobre é calculada. Usando esse resultado, calcule a temperatura em que a taxa de crescimento seria reduzida três ordens de grandeza em relação à taxa a 900 °C.

10.2 O diagrama TTT

A seção anterior apresentou o tempo como um eixo no acompanhamento do desenvolvimento microestrutural. O termo geral para um gráfico do tipo mostrado na Figura 10.1 é um **diagrama TTT**, onde as letras significam temperatura, tempo e transformação (percentual). Esse gráfico também é conhecido como **diagrama de transformação isotérmica**. No caso da Figura 10.1, desenhamos o tempo necessário para que 100% da transformação fosse completada. A Figura 10.6 mostra como o progresso da transformação pode ser rastreado com uma família de curvas

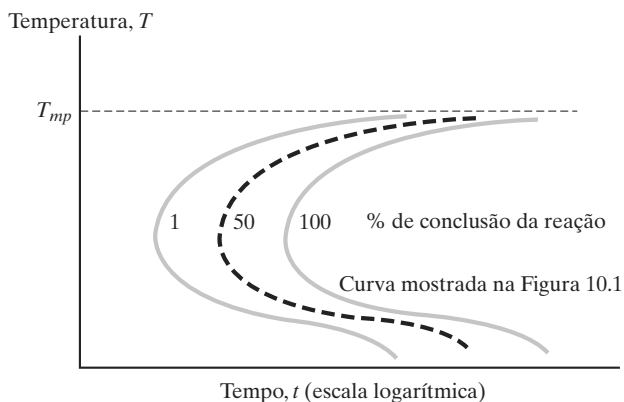



Figura 10.6 Um diagrama de tempo–temperatura–transformação para a reação de solidificação da Figura 10.1, ilustrado com diversas curvas de porcentagem de conclusão.

que mostram diferentes porcentagens de conclusão. Usando a transformação eutetóide industrialmente importante nos aços como exemplo, podemos discutir com mais detalhes a natureza das **transformações difusionais** nos sólidos (uma mudança na estrutura devida à migração de longo alcance dos átomos). Além disso, veremos que algumas **transformações que não envolvem difusão** desempenham um papel importante no desenvolvimento microestrutural e podem ser superpostas nos diagramas TTT.

TRANSFORMAÇÕES DIFUSIONAIS

Transformações difusionais envolvem uma mudança de estrutura por causa da migração de longo alcance dos átomos. O desenvolvimento de microestruturas durante o resfriamento lento do aço eutetóide (Fe com 0,77% p C) foi mostrado na Figura 9.39. Um diagrama TTT para essa composição aparece na Figura 10.7. Ele é muito semelhante ao esquema para solidificação mostrado na Figura 10.1. A informação mais importante fornecida na Figura 10.7 é que a **perlita** não é a única microestrutura que pode ser formada a partir do resfriamento da **austenita**. Na verdade, vários tipos de perlita são observados em diversas temperaturas de transformação. A trajetória de resfriamento lento assumida no Capítulo 9 é ilustrada na Figura 10.8 e leva claramente ao desenvolvimento de uma perlita grosseira. Aqui, todas as referências a tamanho são relativas. No Capítulo 9, explicamos o fato de as estruturas eutéticas e eutetóides geralmente serem microgranuladas. A Figura 10.7 indica que a perlita produzida próxima da temperatura eutetóide não é tão granulada quanto aquela produzida em temperaturas ligeiramente mais baixas. A razão dessa tendência pode ser compreendida com o estudo da Figura 10.5. Taxas de nucleação baixas e taxas de difusão altas perto da temperatura

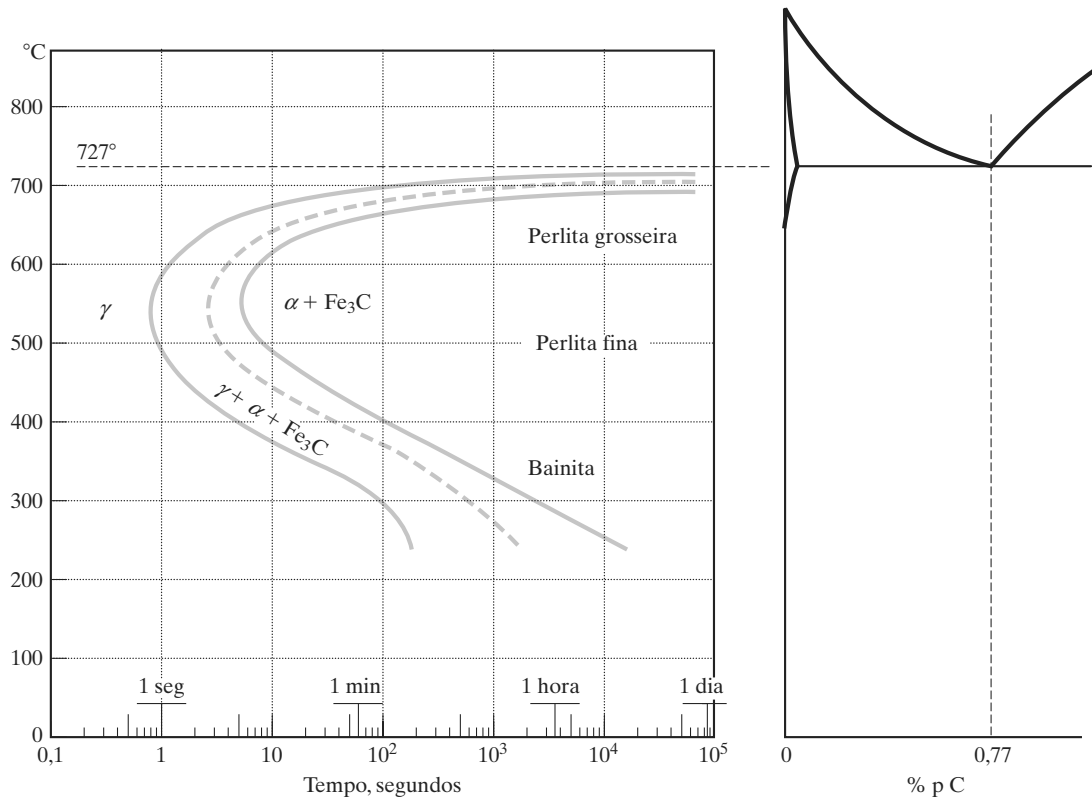



Figura 10.7 Diagrama TTT para o aço eutetóide mostrado com relação ao diagrama de fases $Fe\text{-}Fe_3C$ (veja a Figura 9.39). Esse diagrama mostra que, para certas temperaturas de transformação, é formada a bainita, em vez da perlita. Em geral, a microestrutura transformada é cada vez mais fina à medida que a temperatura de transformação é diminuída. A taxa de nucleação aumenta e a difusividade diminui à medida que a temperatura diminui. A curva sólida à esquerda representa o início da transformação (~ 1% de conclusão). A curva tracejada representa 50% de conclusão. A curva sólida à direita representa a conclusão efetiva (~ 99%) da transformação. Essa convenção é usada nos diagramas TTT subseqüentes. (Diagrama TTT de *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, Ohio: American Society for Metals, 1977.)

eutetóide levam a uma estrutura relativamente grosseira. A perlita cada vez mais fina formada em temperaturas mais baixas por fim está além da resolução dos microscópios ópticos (estruturas de aproximadamente 0,25 μm observáveis em uma ampliação de cerca de 2.000×). Uma estrutura tão fina pode ser observada com o microscópio eletrônico.

A formação da perlita é encontrada desde a temperatura eutetóide (727 °C) até cerca de 400 °C. Abaixo de 400 °C, a microestrutura perlítica não é mais formada. A ferrita e a cementita se formam como agulhas extremamente finas em uma microestrutura conhecida como **bainita*** (Figura 10.9), que representa uma distribuição ainda mais fina da ferrita e da cementita do que na perlita fina. Embora uma morfologia diferente seja encontrada na bainita, a tendência geral da estrutura mais fina, com a diminuição da temperatura, continua. É importante observar que

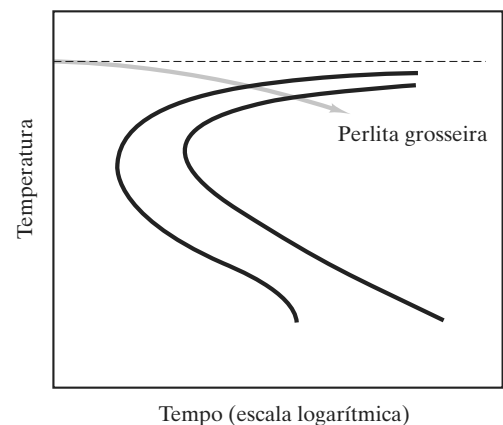



Figura 10.8 Uma trajetória de resfriamento lento, que leva à formação da perlita grosseira, é sobreposta ao diagrama TTT para o aço eutetóide. Esse tipo de histórico térmico foi assumido, em geral, em todo o Capítulo 9.

* Edgar Collins Bain (1891–1971), metalurgista norte-americano, descobriu a microestrutura que agora recebe seu nome. Suas muitas realizações no estudo dos aços o tornaram um dos metalurgistas mais homenageados de sua geração.

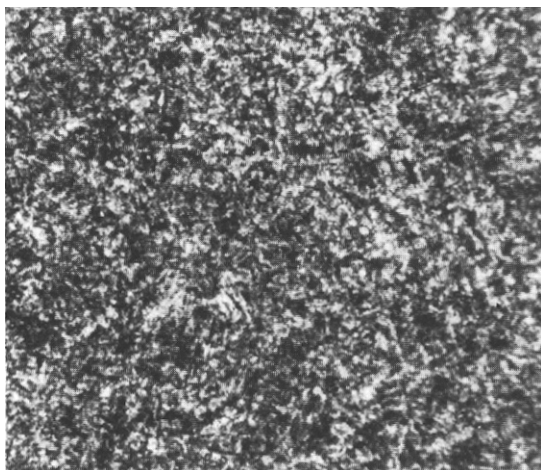



Figura 10.9 A microestrutura da bainita envolve agulhas extremamente finas de Fe α e Fe_3C, em contraste com a estrutura lamelar da perlita (veja a Figura 9.2), 535x. (De *Metals Handbook*, 8. ed; *Atlas of Microstructures*, Ohio: American Society for Metals, vol. 7, 1972.)

todas as diversas morfologias que se desenvolvem no intervalo de temperaturas mostrado na Figura 10.7 representam as mesmas composições de fase e quantidades relativas de cada fase. Todos esses termos derivam dos cálculos de equilíbrio (usando a linha de amarração e a regra da alavanca) do Capítulo 9. É igualmente importante observar que os diagramas TTT representam históricos térmicos específicos e não são diagramas de estado da mesma forma que os diagramas de fase. Por exemplo, a perlita grosseira é mais estável do que a perlita fina ou bainita, pois possui menos área de contorno de interface total (uma região de alta energia discutida na Seção 4.4). Como resultado, a perlita grosseira, uma vez formada, continua a existir enquanto houver resfriamento, conforme ilustrado na Figura 10.10.

TRANSFORMAÇÕES SEM DIFUSÃO (MARTENSÍTICAS)

Todas as reações eutetóides da Figura 10.7 são de natureza difusional. Mas a inspeção de perto desse diagrama TTT indica que nenhuma informação é dada abaixo de uma temperatura de, aproximadamente, 250 °C. A Figura 10.11 mostra que ocorre um processo muito diferente em temperaturas mais baixas. Duas linhas horizontais são acrescentadas para representar a ocorrência de um processo *sem difusão*, conhecido como **transformação martensítica***. Esse termo genérico refere-se a uma grande família de transformações que não envolvem difusão em metais e não-metais. O exemplo mais comum é a transformação específica nos aços eutetóides. Nesse sistema, o produto formado a partir da austenita resfriada rapidamente é chamado de **martensita**. Com efeito, o resfriamento da austenita com rapidez suficiente para evitar o 'joelho' da perlita em aproximadamente 500 °C permite que qualquer transformação difusional seja suprimida. Existe, porém, um preço a pagar por evitar o processo difusional. A austenita ainda é instável e se torna, na verdade, cada vez mais instável com a diminuição da temperatura. Em aproximadamente 215 °C, a instabilidade da austenita é tão grande que uma pequena fração (menos de 1%) do material se transforma espontaneamente em martensita. Em vez da migração difusional dos átomos de carbono para produzir as fases α e Fe_3C separadamente, a transformação martensítica envolve a reorientação abrupta dos átomos de C e Fe da solução sólida cfc do Fe γ para uma solução sólida tetragonal de corpo centrado (tcc), que é a martensita (Figura 10.12). A estrutura cristalina relativamente complexa e a concentração supersaturada de átomos de carbono na martensita levam

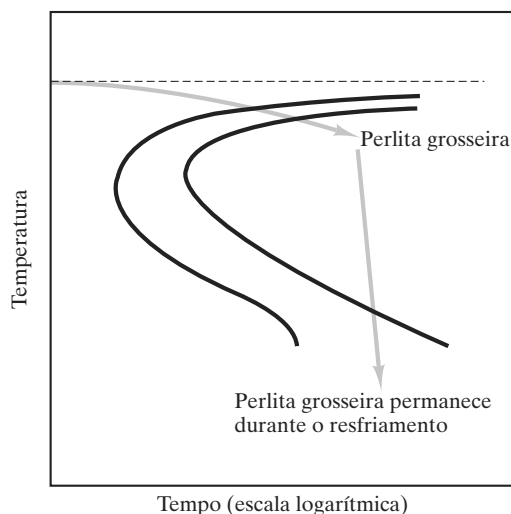



Figura 10.10 A interpretação dos diagramas TTT exige consideração da 'trajetória' da história térmica. Por exemplo, a perlita grosseira, uma vez formada, permanece estável durante o resfriamento. As estruturas de grãos mais finos são menos estáveis, devido à energia associada à área dos contornos de grão. (Ao contrário, os diagramas de fases representam o equilíbrio e identificam as fases estáveis independentemente da trajetória usada para alcançar determinado ponto de estado.)

* Adolf Martens (1850–1914), metalurgista alemão, graduou-se em engenharia mecânica. No início da carreira, ele se envolveu no campo em desenvolvimento do teste de materiais para construção. Foi pioneiro no uso do microscópio como ferramenta analítica prática para os metais. Mais tarde, em um cargo acadêmico, ele produziu o altamente respeitado *Handbuch der Materialienkunde* (1899).

a uma natureza caracteristicamente frágil. O início da transformação martensítica é indicado por M_s, e representado por uma linha horizontal (ou seja, independente do tempo) na Figura 10.11. Se o resfriamento da austenita prosseguir para abaixo de M_s, a fase austenita fica cada vez mais instável e uma fração maior do sistema é transformada em martensita. Diversos estágios da transformação martensítica são observados na Figura 10.11. O resfriamento rápido para –46 °C, ou temperaturas menores, leva à transformação completa para a martensita. A microestrutura acicular (ou em forma de agulha) da martensita pode ser vista na Figura 10.13. A martensita é uma fase **metaestável**; ou seja, ela é estável com o tempo, mas com o reaquecimento ela se decomporá nas fases α e Fe_3C, que são ainda mais estáveis. O controle cuidadoso das proporções dessas diversas fases é o assunto do tratamento térmico, que será discutido na próxima seção.

Como seria de se esperar, o complexo conjunto de fatores (discutidos na Seção 10.1) que determinam as velocidades de transformação exige que o diagrama TTT seja definido em termos de uma história térmica específica. Os diagramas TTT, neste capítulo, geralmente são *isotérmicos*; ou seja, o tempo de transformação em uma determinada temperatura representa o tempo para a transformação na temperatura fixa após um resfriamento instantâneo. A Figura 10.8 e vários diagramas subseqüentes sobreporão as trajetórias de resfriamento ou aquecimento a esses diagramas. Essas trajetórias podem afetar o tempo em que a transformação ocorre em determinada temperatura. Em outras palavras, as posições das curvas de transformação são deslocadas ligeiramente para baixo e para a direita em condições não-isotérmicas. Esse **diagrama de transformação por resfriamento contínuo** (TRC) é mostrado na Figura 10.14. Para fins de ilustração, geralmente não faremos esse refinamento neste livro. Apesar disso, os princípios demonstrados são válidos.

Nossa discussão até este ponto esteve baseada na composição eutetóide. A Figura 10.15 mostra o diagrama TTT para a composição hipereutetóide apresentada inicialmente na Figura 9.40. A diferença mais óbvia entre esse diagrama e o eutetóide é a curva

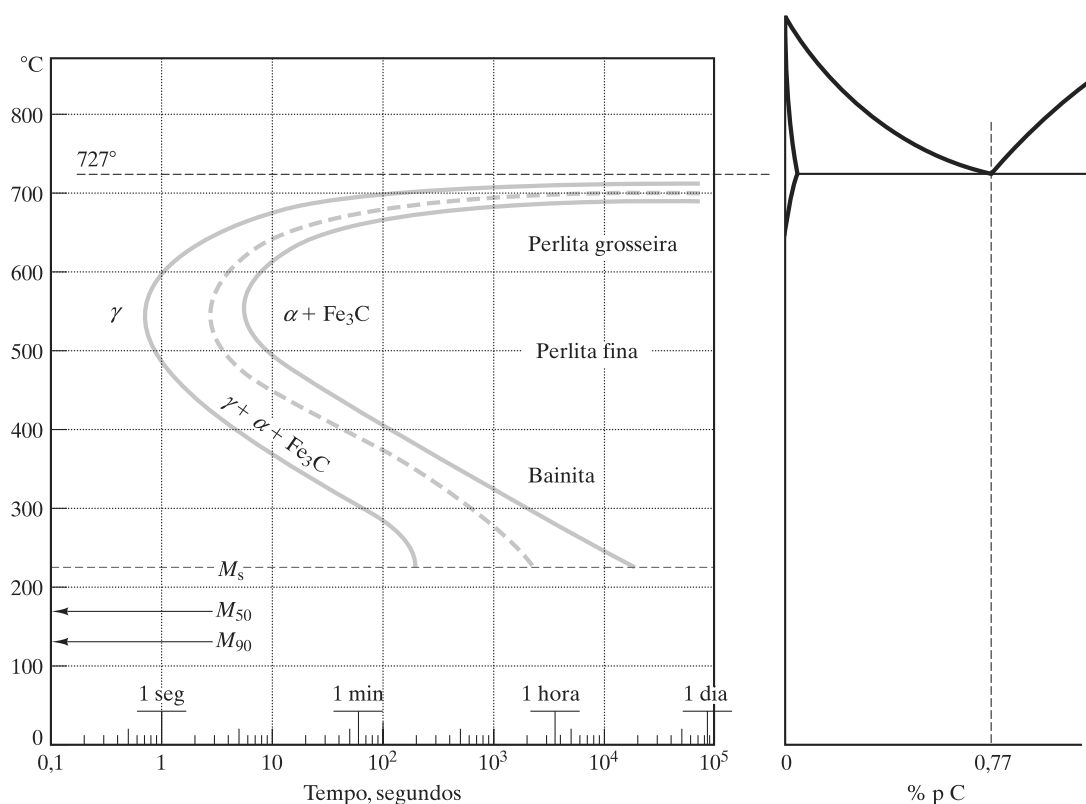



Figura 10.11 Um diagrama TTT mais completo para o aço eutetóide do que aquele apresentado na Figura 10.7. Os diversos estágios da transformação martensítica independentemente do tempo (ou sem difusão) são representados por linhas horizontais. M_s representa o início, M_{50} representa 50% de transformação, e M_{90} representa 90% de transformação. A transformação 100% para martensita não é concluída antes de uma temperatura final (M_f) de –46 °C.

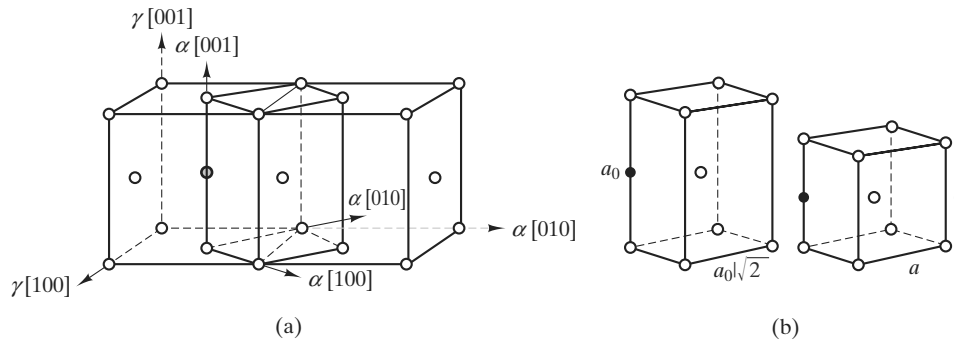



Figura 10.12 Para os aços, a transformação martensítica envolve a reorientação abrupta dos átomos de C e Fe da solução sólida cfc do Fe γ (austenita) para uma solução sólida tetragonal de corpo centrado, tcc (martensita). Em (a), a célula unitária tcc é mostrada com relação à rede cfc pelos eixos α <100>. Em (b), a célula unitária tcc é mostrada antes (esquerda) e depois (direita) da transformação. Os círculos vazios representam átomos de ferro. O círculo cheio representa um átomo de carbono dissolvido intersticialmente. Esta ilustração da transformação martensítica foi apresentada inicialmente por Bain em 1924, e, embora o estudo subseqüente tenha refinado os detalhes do mecanismo de transformação, este diagrama continua sendo um esquema útil e popular. (De J. W. Christian, em *Principles of Heat Treatment of Steel,* G. Krauss (ed.), Ohio: American Society for Metals, 1980.)

adicional que se estende do 'joelho' da perlita até a linha horizontal em 880 °C. Essa linha adicional corresponde ao processo difusional adicional para a formação da cementita proeutetóide. Menos óbvio é o deslocamento para baixo nas temperaturas de reação martensíticas, como as M_s. Um diagrama TTT semelhante é mostrado na Figura 10.16 para a composição hipoeutetóide da Figura 9.41. Esse diagrama inclui a formação da ferrita proeutetóide e mostra temperaturas martensíticas maiores do que aquelas para o aço eutetóide. Em geral, a reação martensítica ocorre em temperaturas menores com o aumento do conteúdo de carbono em torno da região da composição eutetóide.

TRATAMENTO TÉRMICO DO AÇO

Depois de termos visto os princípios do diagrama TTT, podemos ilustrar alguns dos princípios básicos do tratamento térmico dos aços. Esse é um campo

Figura 10.14 Um diagrama de transformação por resfriamento contínuo (TRC) aparece sobreposto ao diagrama de transformação isotérmica da Figura 10.11. O efeito geral do resfriamento contínuo é deslocar as curvas de transformação para baixo e para a direita. (De *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams,* Ohio: American Society for Metals, 1977.)

Figura 10.13 A microestrutura acicular (ou em forma de agulha) da martensita 1000x. (De *Metals Handbook*, 8. ed., *Atlas of Microstructures*, Ohio: American Society for Metals, vol. 7, 1972.)

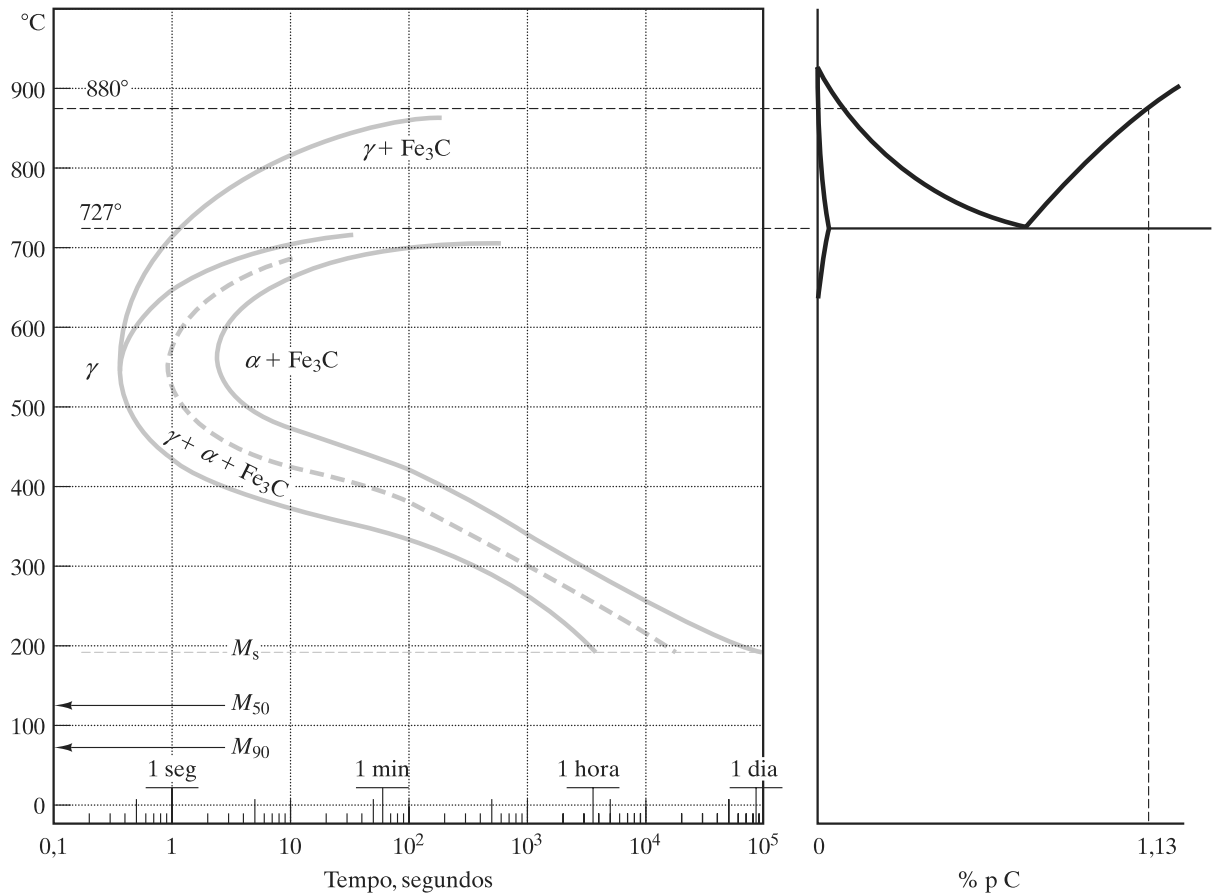



Figura 10.15 Diagrama TTT para uma composição hipereutetóide (1,13% p C) em comparação com o diagrama de fases Fe–Fe_3C. O desenvolvimento microestrutural para o resfriamento lento dessa liga foi mostrado na Figura 9.40. (Diagrama TTT de *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, Ohio: American Society for Metals, 1977.)

vasto por si só, com enorme significado comercial. Logicamente, só poderemos tratar de alguns exemplos elementares neste livro-texto introdutório. Para ilustração, selecionaremos a composição eutetóide.

Conforme discutimos anteriormente, a martensita é uma fase frágil. Na verdade, ela é tão frágil que um produto composto por 100% de martensita seria inútil, semelhante a um martelo de vidro. Uma técnica comum para ajustar as propriedades mecânicas de um aço consiste em se produzir, primeiro, um material completamente martensítico pelo resfriamento rápido. Então, esse aço pode ser transformado em algo menos frágil com um cuidadoso reaquecimento até uma temperatura onde é possível a transformação para as fases de equilíbrio α e Fe_3C. Com o reaquecimento por um curto período de tempo em uma temperatura moderada, obtém-se um produto de alta dureza e baixa ductilidade. O reaquecimento por tempos maiores resulta em maior ductilidade (devido à menor quantidade de martensita). A Figura 10.17 mostra uma história térmica [$T = fn(t)$] sobreposta a um diagrama TTT, que representa esse processo convencional, conhecido como **revenido**. (É importante lembrar que a sobreposição das curvas de aquecimento e resfriamento em um diagrama TTT isotérmico é uma ilustração esquemática.) A microestrutura α + Fe_3C produzida pela têmpera é diferente da perlita e da bainita, o que não é surpresa à luz das trajetórias fundamentalmente diferentes envolvidas. Perlita e bainita são formadas pelo resfriamento da austenita, uma solução sólida cúbica de face centrada. A microestrutura conhecida como **martensita revenida** (Figura 10.18) é formada pelo aquecimento da martensita, uma solução sólida tetragonal de corpo centrado de Fe e C. A morfologia na Figura 10.18 mostra que o carbeto se uniu em partículas isoladas em uma matriz de ferrita.

Um possível problema com o resfriamento convencional e o revenido é que a peça pode ser deformada e trincada devido ao resfriamento desigual durante essa etapa. O exterior se resfriará mais rapidamente e, portanto, transformar-se-á em martensita antes do interior. Durante o breve período de tempo em que o exterior e o interior possuírem estruturas cristalinas diferentes, pode haver tensões significativas. A região que tem a estrutura da martensita, logicamente,

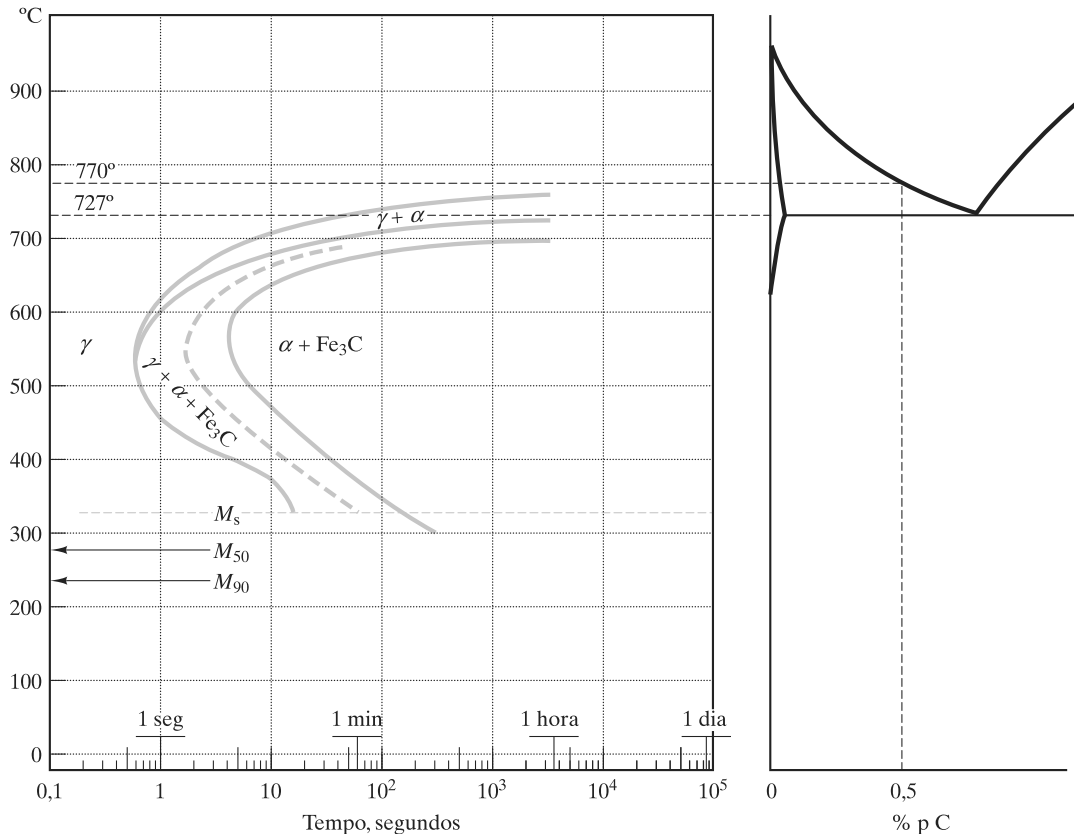



Figura 10.16 Diagrama TTT para a composição hipoeutetóide (0,5% p C) em comparação com o diagrama de fases Fe–Fe_3C. O desenvolvimento microestrutural para o resfriamento lento dessa liga foi mostrado na Figura 9.41. Comparando as figuras 10.11, 10.15 e 10.16, pode-se notar que a transformação martensítica ocorre em temperaturas menores com o aumento do conteúdo de carbono na região da composição eutetóide. (Diagramas TTT de *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, Ohio: American Society for Metals, 1977.)

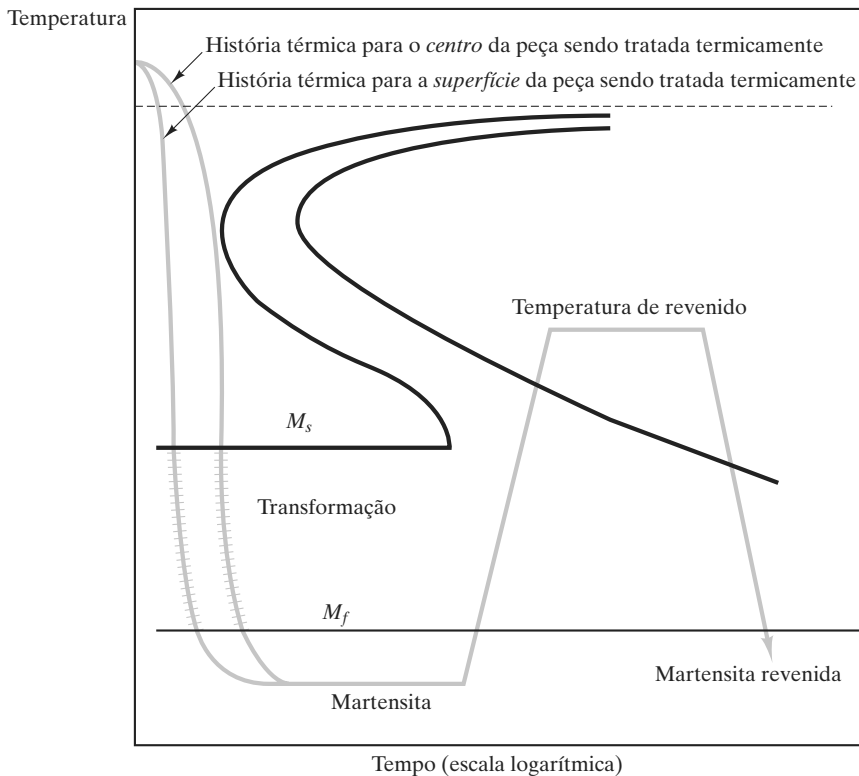



Figura 10.17 Revenido é uma história térmica [T = fn(t)] em que a martensita, formada pelo resfriamento da austenita, é reaquecida. A martensita revenida resultante consiste em uma fase de equilíbrio de Fe α e Fe_3C, mas em uma microestrutura diferente da perlita e da bainita (observe a Figura 10.18). (De *Metals Handbook*, 8. ed. Ohio: American Society for Metals, vol. 2, 1964. Deve-se observar que o diagrama TTT, por simplificação, é o do aço eutetóide. Por uma questão prática, o revenido geralmente é feito em aços com reações difusionais mais lentas, que permitem resfriamentos menos severos.)

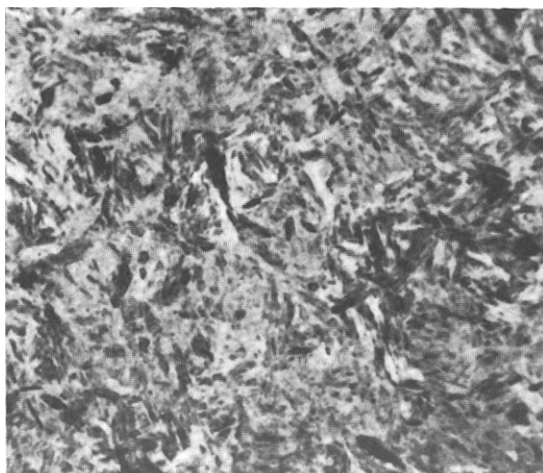



Figura 10.18 A microestrutura da martensita revenida, embora uma mistura equilibrada de Fe α e Fe_3C difere daquelas para a perlita (Figura 9.2) e bainita (Figura 10.9), 825x. Essa microestrutura em particular é para um aço contendo 0,50% p C comparável ao descrito na Figura 10.16. (De *Metals Handbook*, 8. ed., *Atlas of Microstructures*, Ohio: American Society for Metals, vol. 7, 1972.)

é altamente frágil e suscetível a trincas. Uma solução simples para esse problema é um tratamento térmico conhecido como **martêmpera**, ilustrado na Figura 10.19. Interrompendo o resfriamento acima de M_s, um resfriamento lento permite que a transformação martensítica ocorra por igual em toda a peça. Novamente, a ductilidade é produzida por uma etapa final de revenido.

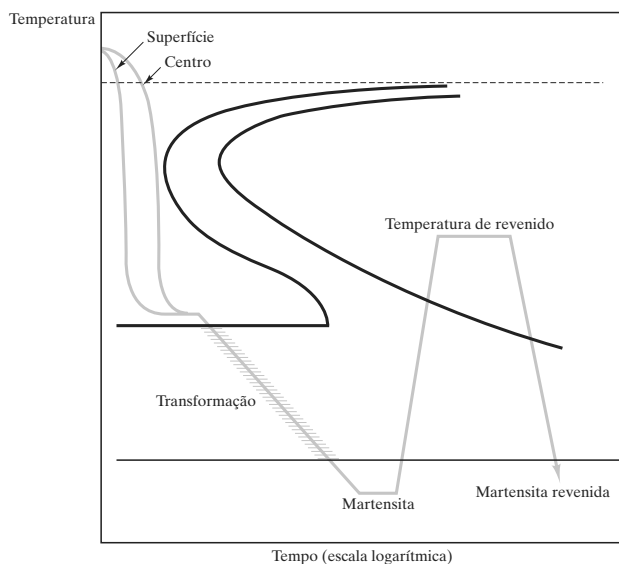



Figura 10.19 Na martêmpera, o resfriamento é interrompido logo acima de M_s. O resfriamento lento através do intervalo de transformação martensítica reduz as tensões associadas à mudança cristalográfica. A etapa de reaquecimento final é equivalente àquela do revenido convencional. (De *Metals Handbook,* 8. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 2, 1964.)

Um método alternativo para evitar a deformação e a trinca da têmpera convencional é o tratamento térmico conhecido como **austêmpera**, ilustrado na Figura 10.20. A austêmpera tem a vantagem de evitar completamente a dispendiosa etapa de reaquecimento. Assim como a martêmpera, o resfriamento é interrompido logo acima de M_s. Na austêmpera, a etapa isotérmica é estendida até que ocorra a transformação completa para a bainita. Como essa microestrutura (α + Fe_3C) é mais estável do que a martensita, um resfriamento adicional não produzirá martensita. O controle da dureza é obtido pela escolha cuidadosa da temperatura de transformação da bainita. A dureza aumenta com a diminuição da temperatura de transformação, por causa da estrutura cada vez mais fina.

Devemos fazer um comentário final sobre essas ilustrações esquemáticas de tratamentos térmicos. Os princípios foram adequadamente mostrados usando-se o diagrama TTT eutetóide simples. No entanto, os diversos tratamentos térmicos são semelhantemente aplicados a uma grande variedade de composições de aço, que possuem diagramas TTT que podem diferir bastante daquele do eutetóide. Como exemplo, a austêmpera não é prática para alguns aços-liga, pois a adição do elemento de liga aumenta substancialmente o tempo para a transformação da bainita. Além disso, a têmpera do aço eutetóide, conforme ilustrado, tem praticidade limitada devido à alta velocidade de resfriamento necessária para evitar o 'joelho' da perlita.

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.2

(a) Quanto tempo é necessário para a austenita se transformar em 50% perlita a 600 °C?

(b) Quanto tempo é necessário para a austenita se transformar em 50% bainita a 300 °C?

SOLUÇÃO

(a) Esse problema é uma aplicação direta da Figura 10.7. A linha pontilhada indica o ponto a meio caminho na transformação $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$. A 600 °C, o tempo para alcançar essa linha é ~$3\frac{1}{2}$ s.

(b) A 300 °C, o tempo é ~ 480 s, ou 8 min.

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.3

(a) Calcule a microestrutura de um aço com 0,77% p C submetido ao seguinte tratamento térmico: (i) resfriado instantaneamente da região γ para 500 °C, (ii) mantido por 5 s, e (iii) resfriado instantaneamente para 250 °C.

(b) O que acontecerá se a microestrutura resultante for mantida por 1 dia a 250 °C e depois resfriada até a temperatura ambiente?

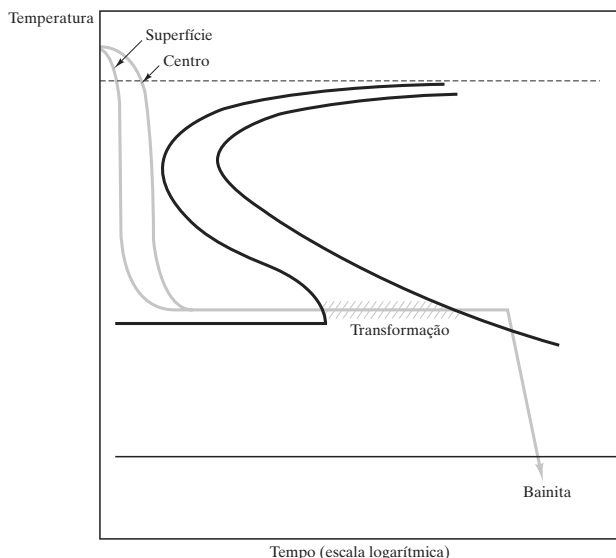



Figura 10.20 Assim como na martêmpera, a austêmpera evita deformações e trincas associadas ao resfriamento através do intervalo de transformação martensítica. Nesse caso, a liga é mantida por tempo suficiente logo acima de M_s para permitir a transformação total para bainita. (De *Metals Handbook*, 8. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 2, 1964.)

(c) O que acontecerá se a microestrutura resultante da parte (a) for resfriada diretamente para a temperatura ambiente?
(d) Desenhe as diversas histórias térmicas.

SOLUÇÃO

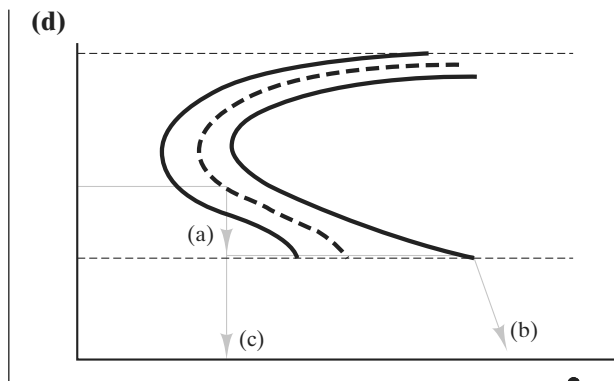
(a) Tendo idealmente resfriamentos rápidos, podemos resolver esse problema exatamente em termos da Figura 10.7. As duas primeiras partes do tratamento térmico levam a ~ 70% de transformação para perlita fina. O resfriamento final reterá este estado:

$$30\%\ \gamma + 70\%\ \text{perlita fina}\ (\alpha + Fe_3C).$$

(b) A perlita permanece estável, mas a γ retida terá tempo para se transformar em bainita, gerando um estado final:

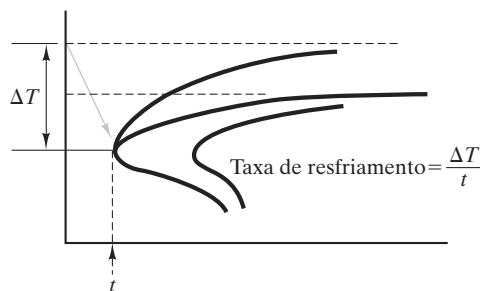
$$30\%\ \text{bainita}\ (\alpha + Fe_3C) +$$
$$70\%\ \text{perlita fina}\ (\alpha + Fe_3C).$$

(c) Novamente, a perlita permanece estável, mas a maior parte da γ retida se tornará instável. Para esse caso, temos de considerar as informações para a transformação martensítica da Figura 10.11. A microestrutura resultante será 70% perlita fina ($\alpha + Fe_3C$) + ~ 30% martensita. (Como a transformação martensítica não está completa antes de –46 °C, uma pequena quantidade de γ não transformada estará presente na temperatura ambiente.)

(d)

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.4

Estime a taxa de resfriamento para evitar a formação da perlita em
(a) aço 0,5% p C,
(b) aço 0,77% p C, e
(c) aço 1,13% p C.

SOLUÇÃO

Em cada caso, estamos examinando a taxa de diminuição da temperatura necessária para evitar o 'joelho' da perlita:

Nota: Esse diagrama de transformação isotérmica é usado para ilustrar um processo de resfriamento contínuo. O cálculo preciso exigiria uma verdadeira curva de transformação de resfriamento contínuo.

a) Da Figura 10.16 para um aço contendo 0,5% p C, temos de resfriar do limite da austenita (770 °C) até ~ 520 °C em ~ 0,6 s, dando

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{(770 - 520)\ ^\circ C}{0,6\ s} = 420\ ^\circ C/s.$$

(b) Pela Figura 10.11 para um aço com 0,77% p C, resfriamos da temperatura eutetóide (727 °C) para ~ 550 °C em ~ 0,7 s, dando

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{(727 - 520)\ ^\circ C}{0,7\ s} = 250\ ^\circ C/s.$$

(c) Pela Figura 10.15 para um aço com 1,13% p C, resfriamos do limite da austenita (880 °C) para ~ 550 °C em ~ 3,5 s, dando

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{(880 - 550)\,°\text{C}}{0{,}35 \text{ s}} = 940 \text{ °C/s}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.5

Calcule o tempo necessário para a austêmpera a 5 °C acima da temperatura M_s para
(a) um aço com 0,5% p C,
(b) um aço com 0,77% p C, e
(c) um aço com 1,13% p C.

SOLUÇÃO

(a) A Figura 10.16 para o aço 0,5% p C indica que a formação completa da bainita terá ocorrido 5 °C acima da M_s após

$$\sim 180 \text{ s} \times 1 \text{ m/60 s} = 3 \text{ min}.$$

(b) De modo semelhante, a Figura 10.11 para o aço 0,77% p C leva a um tempo de

$$\sim = \frac{1{,}9 \cdot 10^4 \text{ s}}{3.600 \text{ s/h}} = 5{,}3 \text{ h}.$$

(c) Finalmente, a Figura 10.15 para o aço com 1,13% p C leva a um tempo de austêmpera de

~ 1 dia.

PROBLEMA PRÁTICO 10.2

No Exemplo de Problema 10.2, usamos a Figura 10.7 para determinar o tempo para a transformação de 50% para perlita e bainita a 600 e 300 °C, respectivamente. Repita esses cálculos para **(a)** 1% de transformação e **(b)** 99% de transformação.

PROBLEMA PRÁTICO 10.3

Uma história térmica detalhada é esboçada no Exemplo de Problema 10.3. Responda a todas as perguntas nesse problema se somente uma mudança for feita na história; a saber, a etapa (i) é um resfriamento instantâneo a 400 °C (e não a 500 °C).

PROBLEMA PRÁTICO 10.4

No Exemplo de Problema 10.4, estimamos as velocidades de resfriamento necessárias para reter a austenita abaixo do 'joelho' da perlita. Qual seria a porcentagem de martensita formada em cada uma das ligas se esses resfriamentos continuassem até 200 °C?

PROBLEMA PRÁTICO 10.5

O tempo necessário para a austêmpera é calculado para três ligas no Exemplo de Problema 10.5. Para realizar a martêmpera (Figura 10.19), é necessário resfriar a liga antes que comece a formação da bainita. Por quanto tempo a liga pode ser mantida em 5° acima de M_s antes que a formação da bainita comece no **(a)** aço 0,5% p C, **(b)** aço 0,77% p C e **(c)** aço 1,13% p C?

10.3 Endurecibilidade

No restante deste capítulo, encontraremos diversos tratamentos térmicos com a finalidade principal de afetar a **dureza** de uma liga metálica. Na Seção 6.4, a dureza foi definida pelo grau de penetração produzido em um ensaio padrão. A penetração diminui com o aumento da dureza. Uma característica importante da medida de dureza é sua correlação direta com a resistência. Agora, vamos nos concentrar em tratamentos térmicos, com a dureza servindo para acompanhar o efeito da história térmica sobre a resistência da liga.

Nossa experiência com diagramas TTT mostrou uma tendência geral. Para determinado aço, a dureza aumenta com a taxa de resfriamento. No entanto, uma comparação sistemática do comportamento dos diferentes aços precisa levar em consideração a enorme variedade de composições dos aços comerciais. A capacidade relativa de um aço ser endurecido pelo resfriamento é chamada de **endurecibilidade**. Felizmente, um experimento relativamente simples tornou-se padrão para a indústria fornecer essa comparação sistemática. O **ensaio Jominy* da extremidade temperada** é ilustrado na Figura 10.21. Uma barra de aço de tamanho

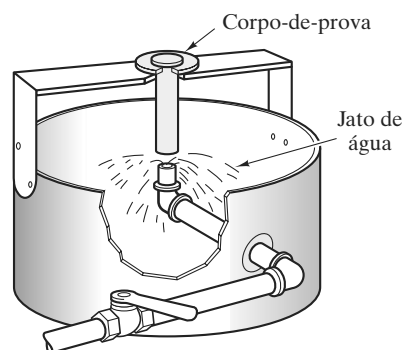



Figura 10.21 Ilustração esquemática do ensaio Jominy da extremidade temperada para a endurecibilidade. (De W. T. Lankford e outros, Eds., *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, 10. ed., Pittsburgh, PA: United States Steel, 1985. Copyright 1985 by United States Steel Corporation.)

* Walter Jominy (1893–1976), metalurgista norte-americano. Contemporâneo de E. C. Bain, também foi um pesquisador produtivo no campo da metalurgia ferrosa. Ele mantinha compromissos importantes em laboratórios industriais, do governo e de universidades.

padrão (25 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento) é levada à temperatura de austenitização e, então, uma extremidade é exposta a um jato de água. Para praticamente todos os aços carbono e de baixa liga, esse processo de resfriamento padrão produz um gradiente de taxa de resfriamento comum ao longo da barra de Jominy, pois as propriedades térmicas (por exemplo, condutividade térmica) são quase idênticas para essas várias ligas. (Veja no Capítulo 11 outros membros da família do aço. Os aços carbono e de baixa liga são os mais utilizados para dureza induzida por resfriamento, para os quais o ensaio de Jominy é muito útil.)

No site de apoio do livro há programas e dados representativos para o ensaio Jominy da extremidade, disponíveis no manual de laboratório.

A Figura 10.22 mostra como a taxa de resfriamento varia ao longo da barra de Jominy. Um ensaio da extremidade temperada do tipo ilustrado nas figuras 10.21 e 10.22 é a base do diagrama de resfriamento contínuo da Figura 10.14. Naturalmente, a taxa de resfriamento é maior perto da ponta sujeita ao jato de água. A variação resultante na dureza ao longo de uma barra de aço típica é ilustrada na Figura 10.23. Um gráfico semelhante, comparando diversos aços, é mostrado na Figura 10.24. Aqui, podem ser feitas comparações de endurecibilidade, em que ela corresponde à magnitude relativa da dureza ao longo da barra de Jominy.

A informação de endurecibilidade do ensaio da extremidade temperada pode ser usada de duas maneiras complementares. Se a taxa de resfriamento para determinada peça for conhecida, os dados de Jominy podem prever a dureza dessa peça. Reciprocamente, as medidas de dureza em diversas áreas de uma peça grande (que podem ter experimentado resfriamento desigual) podem identificar diferentes taxas de resfriamento.

Figura 10.23 Variação na dureza ao longo de uma barra de Jominy típica. (De W. T. Lankford e outros, Eds., *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, 10. ed., Pittsburgh, PA: United States Steel, 1985. Copyright 1985 by United States Steel Corporation.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.6

Uma medida de dureza é feita em um ponto crítico em uma forja de eixo de trailer de aço 4340. O valor de dureza é 45 na escala Rockwell C. Que taxa de resfriamento foi experimentada pela forja no ponto em questão?

Figura 10.22 A taxa de resfriamento para a barra de Jominy (veja a Figura 10.21) varia ao longo de sua extensão. Esta curva se aplica a praticamente todos os aços carbono e de baixa liga. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4. ed., Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1980.)

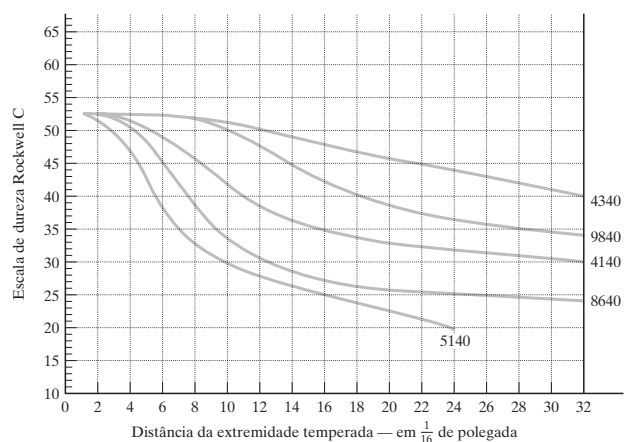



Figura 10.24 Curvas de endurecibilidade para diversos aços com o mesmo conteúdo de carbono (0,40% p) e diversos teores de elementos de liga. Os códigos designando as composições das ligas são definidos na Tabela 11.1. (De W. T. Lankford e outros, Eds., *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, 10. ed., Pittsburgh, PA: United States Steel, 1985. Copyright 1985 by United States Steel Corporation.)

SOLUÇÃO

Usando a Figura 10.24, vemos que um ensaio Jominy da extremidade temperada nessa liga produz uma dureza de Rockwell C45 em 22/16 pol. da extremidade temperada, que é igual a

$$D_{qe} = \frac{22}{16} \text{pol.} \times 25,4 \text{ mm/pol.} = 35 \text{ mm.}$$

Voltando à Figura 10.22, que se aplica a aços carbono e de baixa liga, vemos que a taxa de resfriamento foi de aproximadamente

4 °C/s (a 700 °C).

Nota: Para ser mais exato na resposta a uma pergunta como esta, é apropriado consultar um gráfico da 'banda de dureza' de uma série de ensaios de Jominy na liga em questão. Para a maior parte das ligas, existe um considerável intervalo de dureza que pode ocorrer em determinado ponto ao longo de D_{qe}.

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.7

Estime a dureza que seria encontrada no ponto crítico do eixo discutido no Exemplo de Problema 10.6 se essa peça fosse fabricada a partir do aço 4140, em vez do aço 4340.

SOLUÇÃO

Esse problema é simples porque a Figura 10.22 nos mostra que o comportamento sob resfriamento dos diversos aços carbono e de baixa liga é basicamente o mesmo. Podemos ler a dureza do 4140 no gráfico da Figura 10.24 no mesmo D_{qe} calculado no Exemplo de Problema 10.6 (ou seja, em $\frac{22}{16}$ de uma polegada). O resultado é uma dureza Rockwell C32,5.

Nota: O comentário no Exemplo de Problema 10.6 também se aplica aqui; ou seja, existem 'barras de incertezas' associadas aos dados de Jominy para qualquer liga. No entanto, a Figura 10.24 ainda é muito útil por indicar que a liga 4340 é significativamente mais endurecível e, para determinada taxa de resfriamento, pode-se esperar que produza uma peça com maior dureza.

PROBLEMA PRÁTICO 10.6

No Exemplo de Problema 10.6, fomos capazes de estimar uma taxa de resfriamento que leva a uma dureza Rockwell C45 em um aço 4340. Que taxa de resfriamento seria necessária para produzir uma dureza de **(a)** C50 e **(b)** C40?

PROBLEMA PRÁTICO 10.7

No Exemplo de Problema 10.7, descobrimos que a dureza de um aço 4140 é inferior à de um aço 4340 (para taxas de resfriamento iguais). Determine a dureza correspondente para **(a)** um aço 9840, **(b)** um aço 8640 e **(c)** um aço 5140.

10.4 Endurecimento por precipitação

Na Seção 6.3, descobrimos que pequenos obstáculos ao movimento de discordâncias podem reforçar (ou endurecer) um metal (por exemplo, Figura 6.25). Pequenos precipitados de uma segunda fase são eficazes para isto. No Capítulo 9, descobrimos que as trajetórias de resfriamento para certas composições de liga levam à precipitação de uma segunda fase (por exemplo, Figura 9.37b). Muitos sistemas de ligas utilizam esse **endurecimento por precipitação**. A ilustração mais comum é encontrada no sistema Al–Cu. A Figura 10.25 mostra a extremidade rica em alumínio do diagrama de fases Al–Cu, com a microestrutura que se desenvolve no resfriamento lento. Quando os precipitados são relativamente grosseiros e isolados nos contornos de grãos, pouco endurecimento é produzido pela presença da segunda fase. Uma história térmica substancialmente diferente aparece na Figura 10.26. Aqui, a microestrutura grosseira é, primeiro, reaquecida para a região monofásica (κ), o que é adequadamente chamado de **tratamento de solubilização**. Depois, a estrutura monofásica é resfriada até a temperatura ambiente, na qual a precipitação é muito lenta e a solução sólida supersaturada permanece como uma fase metaestável. No reaquecimento para alguma temperatura intermediária, a difusão em estado sólido dos átomos de cobre no alumínio é suficientemente rápida para permitir a formação de uma dispersão fina de precipitados. Esses precipitados são barreiras de discordância eficazes e levam a um endurecimento substancial da liga. Como essa precipitação leva tempo, tal processo também é chamado de **endurecimento por envelhecimento**. A Figura 10.27 ilustra o **superenvelhecimento**, onde o processo de precipitação é continuado por tanto tempo que os precipitados têm oportunidade de se unir em uma dispersão mais grosseira. Essa dispersão é menos eficaz como uma barreira de discordâncias. A Figura 10.28 mostra a estrutura (formada durante os primeiros estágios da precipitação), que é tão eficaz quanto uma barreira de discordâncias. Esses precipitados são conhecidos como **zonas de Guinier-Preston*** (ou *G.P.*), e são diferenciados por **interfaces coerentes**, onde as estruturas cristalinas da matriz e do precipitado mantêm relação. Essa coerência é perdida nos precipitados maiores, formados quando ocorre o superenvelhecimento.

* Andre Guinier (1911–2000), físico francês, e George Dawson Preston (1896–1972), físico inglês. A estrutura atômica detalhada (Figura 10.28) foi determinada na década de 1930 por esses físicos, usando a poderosa ferramenta da difração de raios X (veja a Seção 3.7).

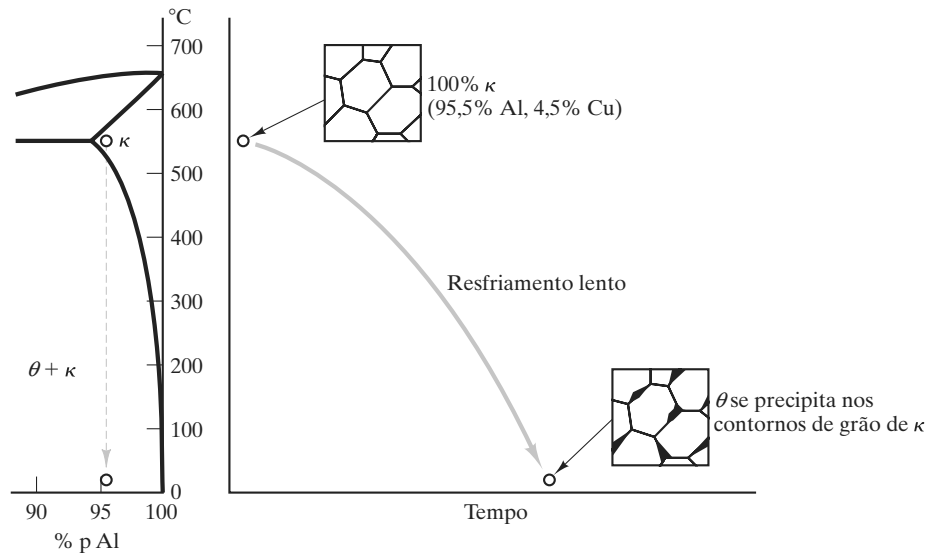



Figura 10.25 Precipitados grosseiros se formam em contornos de grão em uma liga Al–Cu (4,5% p) quando resfriados lentamente da região monofásica (κ) do diagrama de fases para a região de duas fases (θ + κ). Esses precipitados isolados afetam muito pouco a dureza da liga.

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.8

(a) Calcule a quantidade de fase θ que se precipitaria nos contornos de grão na microestrutura de equilíbrio mostrada na Figura 10.25.

(b) Qual é a quantidade máxima de zonas de Guinier–Preston a ser esperada em uma liga 4,5% p Cu?

SOLUÇÃO

(a) Essa é uma questão de equilíbrio que nos faz retornar ao conceito dos diagramas de fase do Capítulo 9. Usando o diagrama de fase do Al–Cu (Figura 9.27) e a Equação 9.10, obtemos

$$\%\text{p }\theta = \frac{x - x_\kappa}{x_\theta - x_\kappa} \times 100\% = \frac{4,5 - 0}{53 - 0} \times 100\%$$
$$= 8,49\%.$$

(b) Como as zonas de G.P. são precursoras para a precipitação em equilíbrio, a quantidade máxima seria 8,49%.

Nota: Esse cálculo foi feito em um caso semelhante, tratado no Exemplo de Problema 9.10.

PROBLEMA PRÁTICO 10.8

A natureza da precipitação em uma liga 95,5 Al–4,5 Cu é considerada no Exemplo de Problema 10.8. Repita esses cálculos para uma liga 96 Al–4 Cu.

10.5 Recozimento

Um dos tratamentos térmicos mais importantes introduzidos neste capítulo (na Seção 10.2) é o revenido, onde um material (martensita) é suavizado pela alta temperatura por um tempo apropriado. O **recozimento** é um tratamento térmico comparável, onde a dureza de uma microestrutura mecanicamente deformada é reduzida em altas temperaturas. Para compreender os detalhes desse desenvolvimento microestrutural, precisamos explorar quatro termos: *trabalho a frio*, *recuperação*, *recristalização* e *crescimento de grão*.

TRABALHO A FRIO

Trabalho a frio significa deformar mecanicamente um metal em temperaturas relativamente baixas. Esse conceito foi introduzido na Seção 6.3 ao relacionarmos o movimento de discordâncias com a deformação mecânica. A quantidade de trabalho a frio é definida com relação à redução na área da seção transversal da liga por processos como laminação e estiramento (Figura 10.29). A porcentagem de trabalho a frio é dada por

$$\%\text{ TF} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\% \qquad (10.2)$$

onde A_0 é a área da seção transversal original e A_f é a área da seção transversal final após o trabalho a frio. A dureza e resistência das ligas são aumentadas com

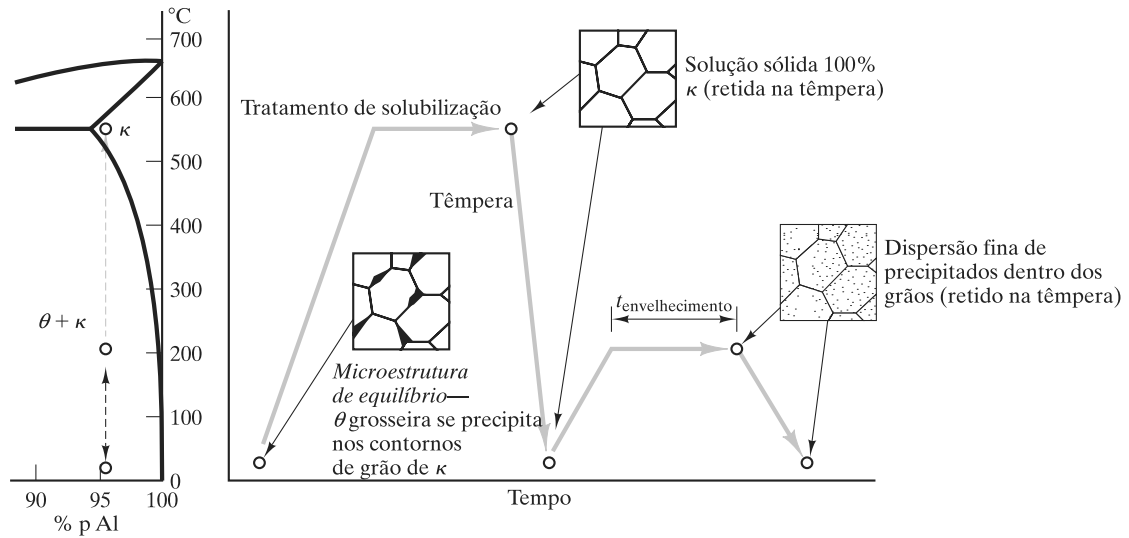



Figura 10.26 Resfriando rapidamente (temperando) e depois reaquecendo uma liga Al–Cu (4,5% p), uma dispersão fina de precipitados se forma dentro dos grãos de κ. Esses precipitados são eficazes em bloquear o movimento de discordâncias e, conseqüentemente, aumentar a dureza (e resistência) da liga. Esse processo é conhecido como endurecimento por precipitação, ou endurecimento por envelhecimento.

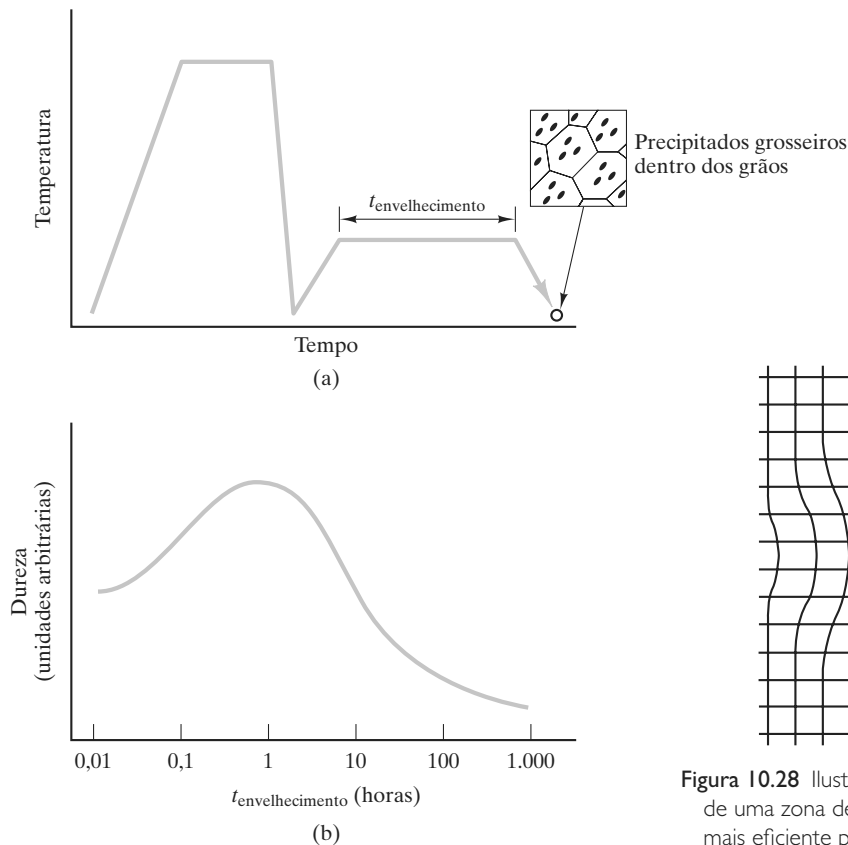



Figura 10.27 (a) Prolongando a etapa de reaquecimento, os precipitados se unem e se tornam menos eficazes no endurecimento da liga. O resultado é conhecido como superenvelhecimento. (b) A variação na dureza com a duração da etapa de reaquecimento (tempo de envelhecimento).

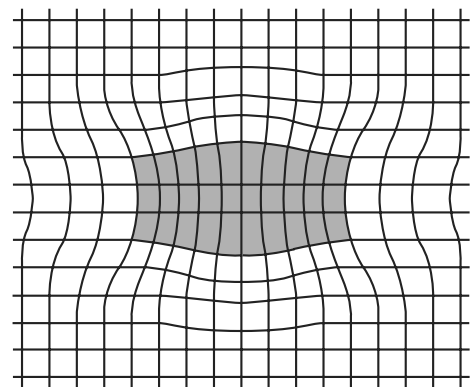



Figura 10.28 Ilustração esquemática da geometria cristalina de uma zona de Guinier–Preston (G.P.) Essa estrutura é mais eficiente para o endurecimento por precipitação e é a estrutura desenvolvida na dureza máxima mostrada na Figura 10.27b. Observe as interfaces coerentes longitudinalmente ao longo do precipitado. O precipitado tem aproximadamente 15 nm × 150 nm. (De H. W. Hayden, W. G. Moffatt e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 3, *Mechanical Behavior*, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1965.)

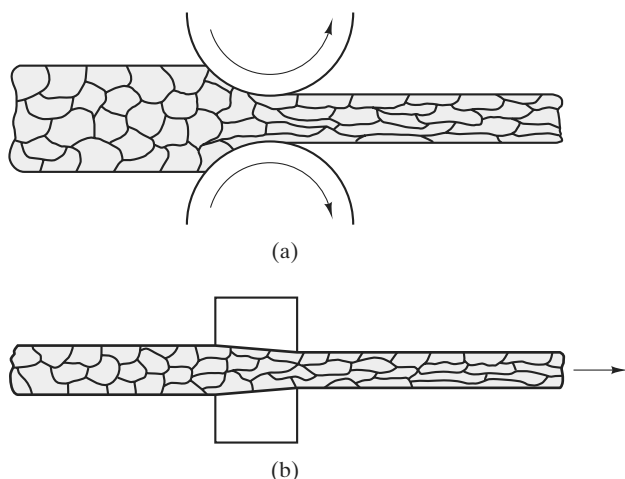



Figura 10.29 Exemplos de operações de trabalho a frio: (a) laminação a frio de uma barra ou chapa e (b) estiramento a frio de um fio. Observe nessas ilustrações esquemáticas que a redução na área, causada pela operação de trabalho a frio, está associada à orientação preferencial dos grãos.

o aumento da % TF, um processo chamado de *endurecimento por encruamento*. A relação entre as propriedades mecânicas do bronze com a % TF é ilustrada na Figura 11.3, com respeito a uma discussão de especificações de projeto. O mecanismo para esse endurecimento é a resistência à deformação plástica causada pela alta densidade de discordâncias produzidas no trabalho a frio. (Lembre-se da discussão na Seção 6.3.) A densidade das discordâncias pode ser expressa como o comprimento das linhas de discordância por unidade de volume (por exemplo, m/m^3 ou unidades líquidas de m^{-2}). Uma liga recozida pode ter uma densidade de discordâncias tão baixa quanto 10^{10} m^{-2}, com uma dureza correspondentemente baixa. Uma liga altamente trabalhada a frio pode ter uma densidade de discordâncias tão alta quanto 10^{16} m^{-2}, com uma dureza (e resistência) significativamente mais alta.

Uma microestrutura trabalhada a frio aparece na Figura 10.30a. Os grãos severamente distorcidos são bastante instáveis. Levando a microestrutura a temperaturas mais altas, onde está disponível uma mobilidade atômica suficiente, o material pode ser amolecido, e uma nova microestrutura pode surgir.

RECUPERAÇÃO

O estágio mais sutil do recozimento é a **recuperação**. Nela não ocorre qualquer mudança microestrutural visível. A mobilidade atômica, porém, é suficiente para diminuir a concentração de defeitos pontuais dentro dos grãos e, em alguns casos, permitir que as discordâncias se movam para posições de energia mais baixa. Esse processo gera uma diminuição modesta na dureza e pode ocorrer em temperaturas logo abaixo daquelas necessárias para produzir mudanças microestruturais significativas. Embora o efeito estrutural da recuperação (principalmente o número reduzido de defeitos pontuais) produza um efeito modesto no comportamento mecânico, a condutividade elétrica aumenta significativamente. (A relação entre a condutividade e a regularidade estrutural é mais bem explorada na Seção 15.3.)

RECRISTALIZAÇÃO

Na Seção 6.3, declaramos um conceito importante: "A temperatura onde a mobilidade atômica é suficiente para afetar as propriedades mecânicas varia de aproximadamente um terço à metade do ponto de fusão absoluto, T_m". O resultado microestrutural da exposição a tais temperaturas é chamado de **recristalização** e ilustrado dramaticamente na Figura 10.30a-d. Novos grãos equiaxiais[1], livres de tensão, nucleiam em regiões de alta tensão na microestrutura trabalhada a frio (Figura 10.30b). Esses grãos, então, crescem juntos até constituírem a microestrutura inteira (Figura 10.30c e d). Como a etapa de nucleação ocorre para estabilizar o sistema, não é surpresa que a concentração de novos núcleos de grãos aumente com o grau de trabalho a frio. A diminuição na dureza devido ao recozimento é substancial, conforme indicado pela Figura 10.31. Finalmente, a regra prática citada no início desta discussão da recristalização efetivamente define a **temperatura de recristalização** (Figura 10.32). Para determinada composição da liga, a temperatura precisa de recristalização dependerá ligeiramente da porcentagem do trabalho a frio. Valores mais altos de % TF correspondem a graus mais altos de endurecimento por encruamento e temperaturas de recristalização mais baixas; ou seja, menor fornecimento de energia térmica é exigido para iniciar a reforma da microestrutura (Figura 10.33).

CRESCIMENTO DE GRÃO

A microestrutura desenvolvida durante a recristalização (Figura 10.30d) ocorreu espontaneamente. Ela é estável em comparação com a estrutura trabalhada a frio original (Figura 10.30a). A microestrutura recristalizada, porém, contém uma grande concentração de contornos de grão. Observamos freqüentemente, desde o Capítulo 4, que a redução dessas interfaces de alta energia é um método para maior estabilização de um sistema. A estabilidade da perlita grosseira (Figura 10.10) foi um exemplo desse tipo. O engrossamento das microestruturas recozidas pelo crescimento de grão é outro.

[1] Com dimensões aproximadamente iguais em todas as direções. (N. do RT)

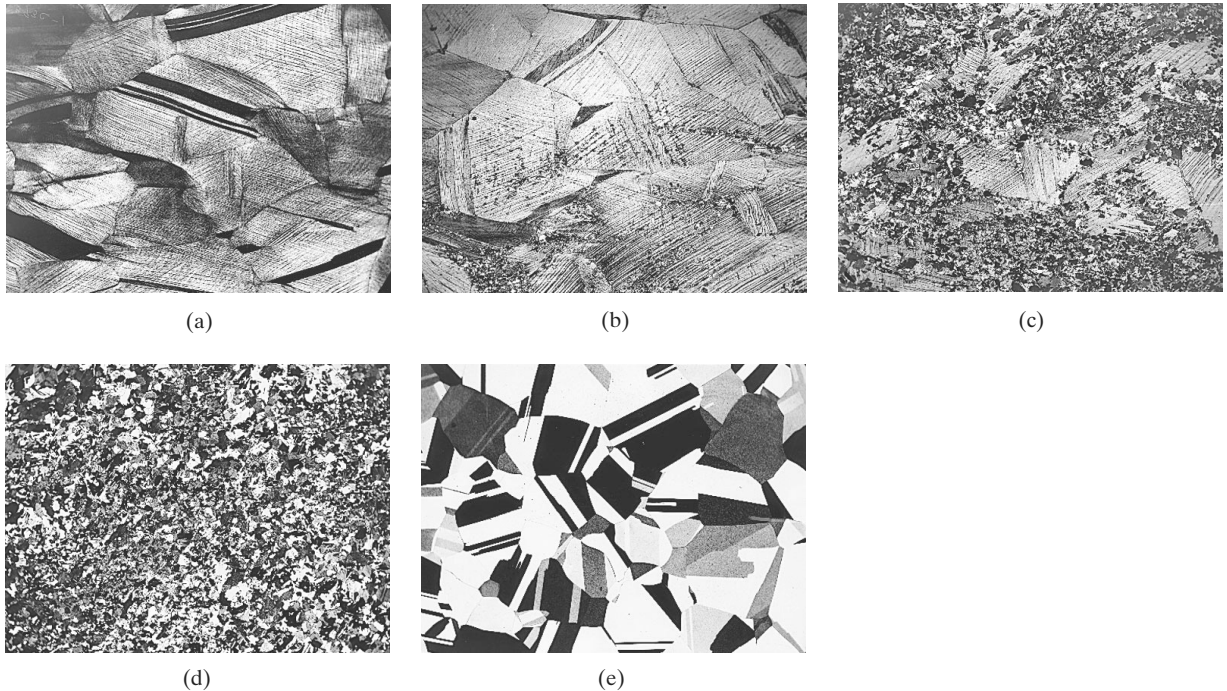



Figura 10.30 O recozimento pode envolver a recristalização completa e o subseqüente crescimento de grão de uma microestrutura trabalhada a frio. (a) Um bronze trabalhado a frio (deformado por roletes, de modo que a área da seção transversal da peça foi reduzida em um terço). (b) Após 3 s a 580 °C, novos grãos aparecem. (c) Após 4 s a 580 °C, muito mais grãos novos estão presentes. (d) Após 8 s a 580 °C, a recristalização completa ocorreu. (e) Após 1 h a 580 °C, ocorreu um crescimento de grão substancial. A força motriz para esse crescimento é a redução de contornos de grão com altas energias. A redução predominante na dureza para todo esse processo ocorreu pela etapa (d). Todas as micrografias possuem uma ampliação de 75x. (Cortesia de J. E. Burke, General Electric Company, Schenectady, NY.)

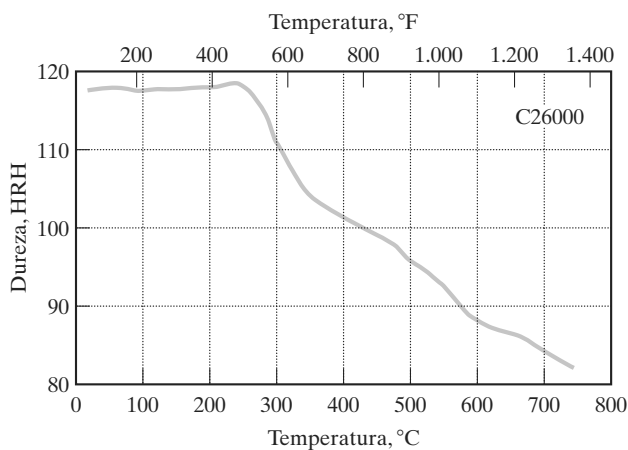



Figura 10.31 A queda brusca na dureza identifica a temperatura de recristalização como ~ 290 °C para a liga C26000, 'bronze para cartuchos'. (De *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 4, 1981.)

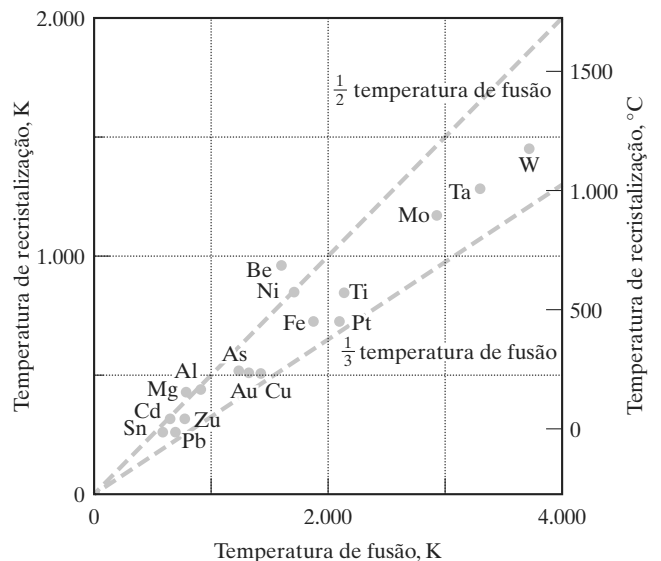



Figura 10.32 Temperatura de recristalização em função dos pontos de fusão de diversos metais. Esta figura é uma demonstração gráfica da regra prática de que a mobilidade atômica é suficiente para afetar as propriedades mecânicas acima de, aproximadamente, $\frac{1}{3}$ a $\frac{1}{2}$ T_m em uma escala de temperatura absoluta. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 3. ed., Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1975.)

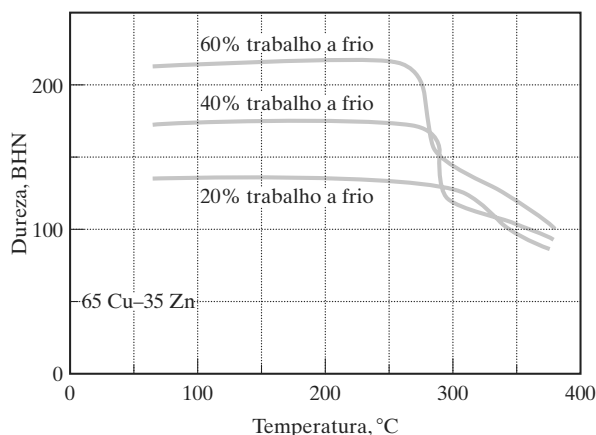



Figura 10.33 Para esta liga de bronze trabalhada a frio, a temperatura de recristalização cai ligeiramente para maiores graus de trabalho a frio. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4. ed., Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1980.)

A Figura 10.30e ilustra o **crescimento de grão**, que não é diferente da união de bolhas de sabão, um processo controlado de modo similar pela redução da área superficial. A Figura 10.34 mostra que esse estágio de crescimento de grão produz pouco amolecimento adicional da liga. Este efeito está associado predominantemente à recristalização.

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.9

O bronze para cartuchos tem a composição aproximada de 70% p Cu, 30% p Zn. Como essa liga se compara com a tendência mostrada na Figura 10.32?

SOLUÇÃO

A temperatura de recristalização é indicada pela Figura 10.31 como ~ 290 °C. O ponto de fusão para essa composição é indicado pelo diagrama de fases do Cu–Zn (Figura 9.29) como ~ 920 ° C (a temperatura do sólido). A razão entre a temperatura de recristalização e o ponto de fusão é, então,

$$\frac{T_R}{T_m} = \frac{(290+273)\text{ K}}{(920+273)\text{ K}} = 0,47,$$

que está dentro da faixa de um terço a um meio, indicada na Figura 10.32.

PROBLEMA PRÁTICO 10.9

Observando o resultado do Exemplo de Problema 10.9, faça o gráfico do intervalo estimado de temperatura para a recristalização das ligas de Cu–Zn em função da composição, sobre o intervalo inteiro do Cu puro até o Zn puro.

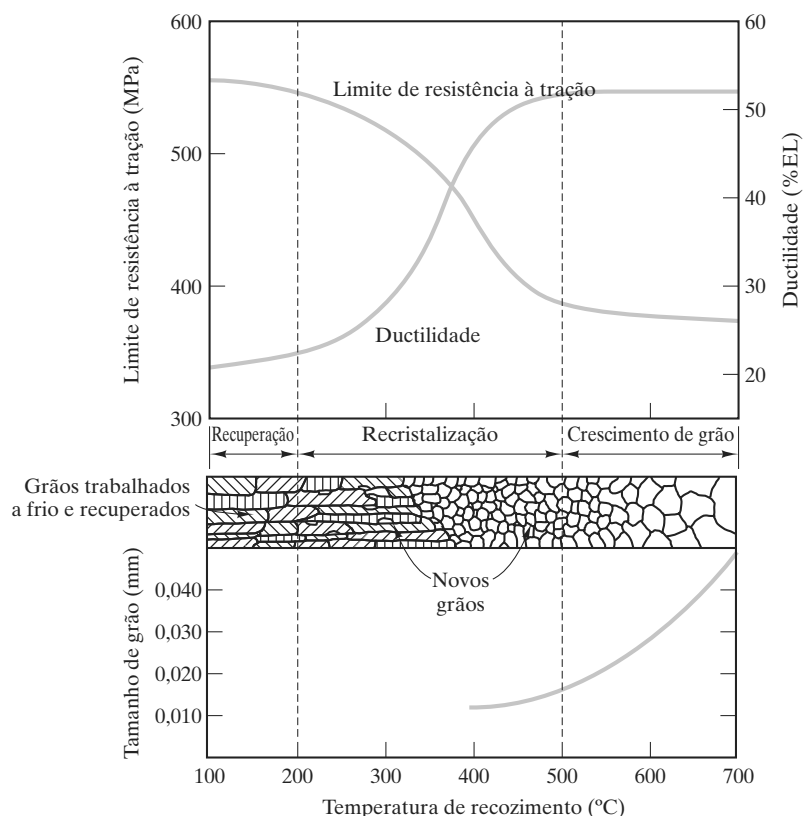



Figura 10.34 A ilustração esquemática do efeito da temperatura de recozimento sobre a resistência e a ductilidade de uma liga de bronze mostra que a maior parte do amolecimento da liga ocorre durante o estágio de recristalização. (De G. Sachs and K. R. Van Horn, *Practical Metallurgy: Applied Physical Metallurgy and the Industrial Processing of Ferrous and Nonferrous Metals and Alloys*, Ohio: American Society for Metals, 1940.)

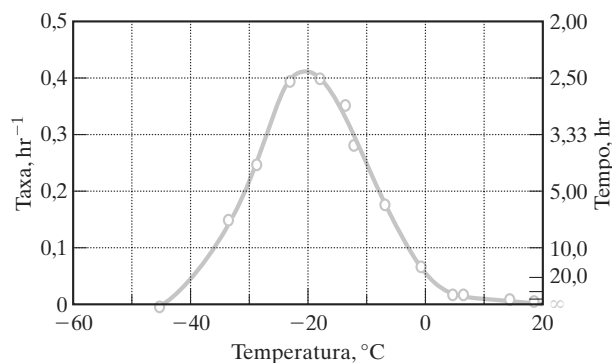



Figura 10.35 Taxa de cristalização da borracha em função da temperatura. (De L. A. Wood, em *Advances in Colloid Science*, vol. 2, H. Mark e G. S. Whitby, Eds., NY: Wiley Interscience, 1946, p. 57–95.)

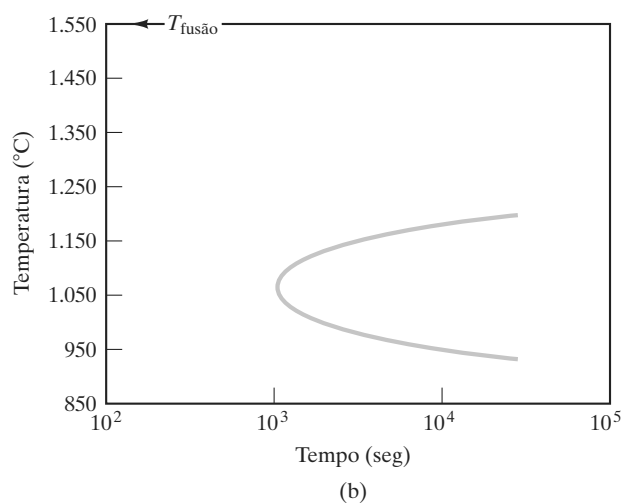
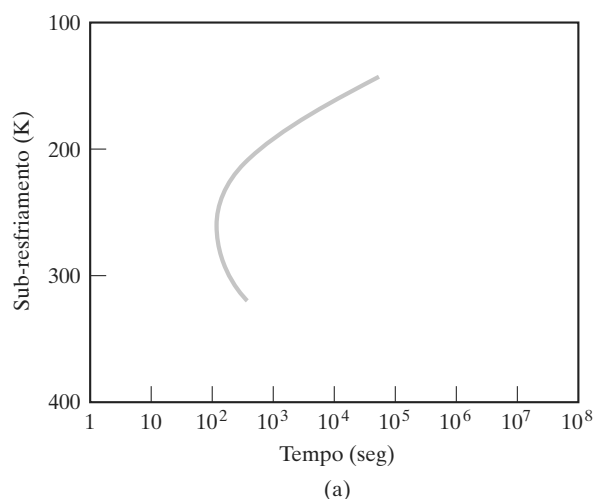



Figura 10.36 Diagrama TTT para (a) a cristalização fracionária (10^{-4} % vol) de um vidro simples de composição $Na_2O \cdot 2SiO_2$ e (b) a cristalização fracionária (10^{-1}% vol) de um vidro de composição $CaO{\cdot}Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. [Parte (a) de G. S. Meiling e D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* 8, 62 (1967), e parte (b) de H. Yinnon e D. R. Uhlmann, em *Glass: Science and Technology*, vol. 1, D. R. Uhlmann e N. J. Kreidl, Eds., NY: Academic Press, 1983, p. 1–47.]

10.6 A cinética das transformações de fase para não-metais

Assim como os diagramas de fases no Capítulo 9, nossa discussão sobre a cinética das transformações de fase tem focalizado os materiais metálicos. As taxas em que as transformações de fase ocorrem nos sistemas não-metálicos, naturalmente, também são importantes para o processamento desses materiais. A cristalização de alguns polímeros com um único componente é um exemplo de modelo da nucleação e cinética de crescimento ilustrados na Figura 10.5. Dados específicos para a borracha natural são fornecidos na Figura 10.35. O controle cuidadoso da taxa de fusão e a solidificação do silício é crítico para o crescimento e a subseqüente purificação de grandes monocristais, que são a base da indústria de semicondutores. Assim como os diagramas de fases, as cerâmicas (em vez dos polímeros ou semicondutores) fornecem a analogia mais próxima do tratamento da cinética para os metais.

Os diagramas TTT não são muito usados para materiais não-metálicos, mas alguns exemplos foram gerados, especialmente em sistemas onde as taxas de transformação desempenham um papel crítico no processamento. Alguns exemplos de composições de vidro simples sujeitas à cristalização aparecem na Figura 10.36. Os vidros e as cerâmicas estão bastante associados à nucleação e cinética de crescimento. Esses produtos são formados como vidros e, depois, cuidadosamente cristalizados para produzir um material policristalino. O resultado pode ser cerâmicas relativamente fortes, produzidas em formas complexas por um custo modesto. Uma relação típica de temperatura–tempo para produzir uma cerâmica vítrea é mostrada na Figura 10.37. Esses materiais interessantes são apresentados com alguns detalhes no Capítulo 12.

O diagrama de fases do $CaO–ZrO_2$ foi apresentado na Figura 9.30. A produção de zircônia estabilizada foi mostrada como o resultado da inclusão de CaO suficiente (em torno de 20% mol) para o ZrO_2 formar a fase de solução sólida da zircônia cúbica. Por uma questão prática, o PSZ com a composição na região bifásica (zircônia monoclínica + zircônia cúbica) apresenta propriedades mecânicas superiores àquelas do material totalmente estabilizado, especialmente a resistência ao choque térmico (veja a Seção 7.4). A microscopia eletrônica revelou que, no resfriamento de um material parcialmente estabilizado, alguns precipitados monoclínicos se formam dentro da fase cúbica. Esse fortalecimento por precipitação é semelhante ao endurecimento por precipitação nos metais. O microscópio eletrônico também revelou que a transformação

da fase tetragonal para a monoclínica na zircônia pura é do tipo martensítica (Figura 10.38).

O assunto do crescimento de grão tem desempenhado um papel especialmente importante no desenvolvimento do processamento da cerâmica nas últimas décadas. Nosso primeiro exemplo de uma propriedade microestruturalmente sensível foi a transparência de uma cerâmica policristalina de Al_2O_3 (veja a Seção 1.4). O material pode ser quase transparente se for essencialmente livre de poros. No entanto, é formado pela densificação de um pó. A ligação de partículas de pó ocorre pela difusão do estado sólido. No decorrer desse estágio de densificação, os poros entre partículas adjacentes encolhem continuamente. Esse processo geral é conhecido como **sinterização**, e se refere a qualquer processo de formar uma massa densa pelo aquecimento, mas sem fusão. Esse termo um tanto incomum vem do grego *sintar*, que significa 'escória' ou 'cinza'. Ele compartilha essa origem com o termo mais comum *cinder*. O mecanismo de encolhimento é a difusão dos átomos para fora do contorno de grão (entre partículas adjacentes), em direção ao poro. Com efeito, o poro é preenchido pelo material da difusão (Figura 10.39). Infelizmente, o crescimento de grão pode começar muito antes que o encolhimento do poro termine. O resultado é que alguns poros são aprisionados dentro dos grãos. O caminho de difusão do contorno de grão até o poro é muito longo para permitir uma maior eliminação dos poros (Figura 10.40). Uma microestrutura para esse caso foi mostrada na Figura 1.20a. A solução para esse problema é acrescentar uma pequena quantidade (cerca de 0,1% p) de MgO, o que retarda bastante o crescimento de grão e permite que o encolhimento do poro seja concluído.

Figura 10.37 História térmica típica para produzir uma cerâmica vítrea através do controle da nucleação e do crescimento de grãos cristalinos.

Figura 10.38 Micrografia eletrônica de transmissão da zircônia monoclínica mostrando uma microestrutura característica da transformação martensítica. No detalhe, estão incluídos contornos de macla indicados por T. Veja na Figura 4.15 um esquema em escala atômica de um contorno de macla, e na Figura 10.13 a microestrutura do aço martensítico. (Cortesia de Arthur H. Heuer.)

Figura 10.39 Uma ilustração do mecanismo de sinterização para o encolhimento de um pó compactado é a difusão de átomos para fora do contorno de grão até o poro, 'preenchendo', assim, o poro. Cada grão na microestrutura era originalmente uma partícula de pó separada no condensado inicial.

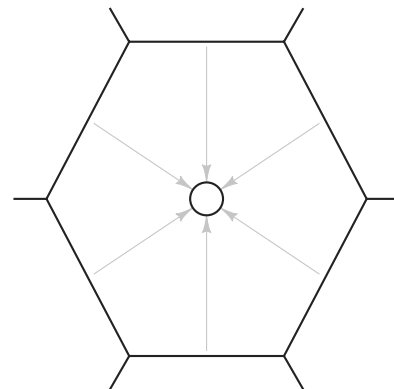



Figura 10.40 O crescimento de grão atrapalha a densificação de um pó compactado. O caminho de difusão do contorno de grão até o poro (agora isolado dentro de um grão grande) é proibitivamente longo.

A microestrutura resultante foi mostrada na Figura 1.20c. O mecanismo para o retardamento do crescimento de grão parece estar associado ao efeito dos íons de Mg^{2+} na diminuição da mobilidade do contorno de grão por um mecanismo de aprisionamento da solução sólida. O resultado é um ramo importante da tecnologia da cerâmica no qual cerâmicas policristalinas quase transparentes podem ser confiavelmente fabricadas.

EXEMPLO DE PROBLEMA 10.10

Calcule a quantidade máxima da fase monoclínica que você esperaria encontrar na microestrutura de uma zircônia parcialmente estabilizada com uma composição global de 3,4% p CaO.

SOLUÇÃO

Este é outro exemplo da importante relação entre diagramas de fases e cinética. Podemos fazer essa previsão calculando a concentração em equilíbrio da fase monoclínica em temperatura ambiente no sistema $CaO–ZrO_2$ (Figura 9.30). Uma composição de 3,4% p CaO é aproximadamente 7% mol CaO (como mostram as escalas de composição superior e inferior na Figura 9.30). Extrapolando os contornos das fases na região bifásica monoclínica + cúbica para a temperatura ambiente, obtém-se uma composição da fase monoclínica de ~ 2% mol CaO e uma composição da fase cúbica de ~ 15% mol CaO. Usando a Equação 9.9, obtemos

$$\% \text{ mol monoclínico} = \frac{x_{\text{cúbico}} - x}{x_{\text{cúbico}} - x_{\text{mono}}} \times 100\%$$

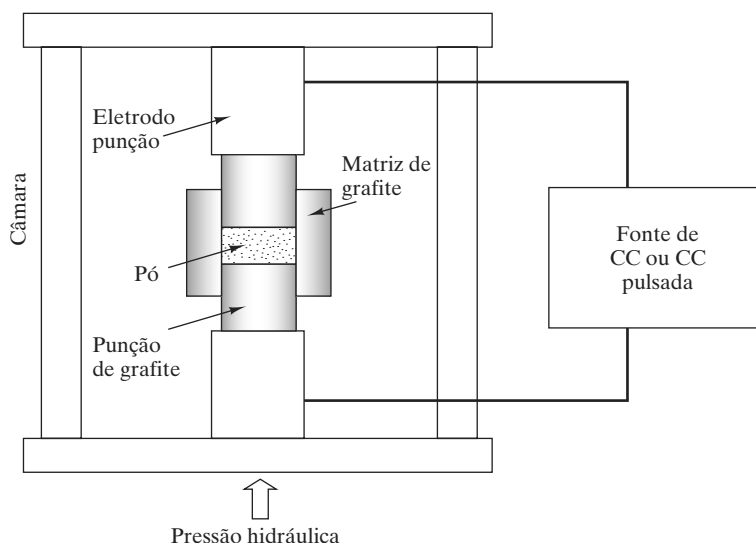
$$= \frac{15-7}{15-2} \times 100\% = 62\% \text{ mol.}$$

Nota: Fizemos esse cálculo em termos de percentual molar por causa da natureza do gráfico na Figura 9.30. Seria muito simples converter os resultados para porcentagem em peso.

O MUNDO DOS MATERIAIS

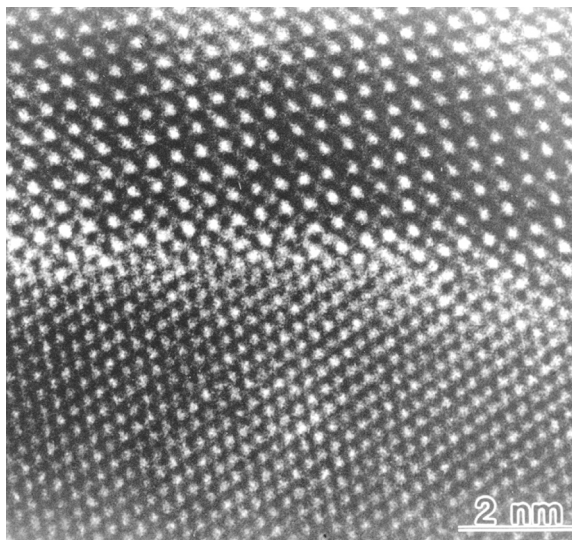
Sinterização a plasma (SPS)

Neste capítulo, apresentamos a ***sinterização***, uma técnica de processamento importante para os materiais com pontos de fusão relativamente altos. A sinterização envolve a densificação de um pó pela ligação de suas partículas individuais por meio da difusão no estado sólido. Essa densificação pode ser feita em temperaturas substancialmente mais baixas do que as exigidas na fundição, onde um líquido fundido é solidificado. Contudo, em nossa introdução à sinterização, também descobrimos um desafio interessante envolvendo a cinética. Uma temperatura suficientemente alta, que pode permitir a ligação de partículas pela difusão no estado sólido, também pode permitir o crescimento de grão (ilustrado na Figura 10.40).

Uma técnica criativa para minimizar o 'desafio cinético' do crescimento de grão é fornecida pela **sinterização a plasma** (SPS). A técnica de SPS é ilustrada da seguinte maneira:

Esquema do sistema de sinterização a plasma (SPS). (Cortesia de J. R. Groza, Universidade da Califórnia, Davis.)

a principal distinção da SPS é que a amostra é aquecida pela aplicação direta de uma corrente elétrica externa. (Ao contrário, a sinterização convencional envolve o aquecimento da amostra em uma câmara onde bobinas ao redor da amostra são aquecidas por uma corrente elétrica.) Para amostras não-condutoras na SPS, o aquecimento é fornecido por transferência da matriz e da punção resistivamente aquecidas.

O equipamento de sinterização consiste em um dispositivo mecânico (incluindo a matriz e a punção) para fornecer a aplicação de pressão ao pó e componentes elétricos, que, por sua vez, fornecem corrente contínua (CC) pulsada e constante. Uma descarga pulsada típica é alcançada pela aplicação de uma baixa tensão (≈ 30 V) e uma alta corrente (≈ 1.000 A). A duração do pulso curto pode variar entre 1 e 300 ms. Esses pulsos curtos podem ser aplicados durante todo o processo de sinterização ou antes da aplicação de uma CC constante.

O grande benefício da SPS é que o processo de sinterização pode ser executado em temperaturas substancialmente reduzidas e em tempos significativamente reduzidos. Por exemplo, a cerâmica de nitrato de alumínio (AlN) pode ser preparada por SPS em 5 minutos a 2.000 K, enquanto a sinterização convencional a 2.220 K exige 30 horas para alcançar uma densificação de 95%. Minimizando o crescimento de grão em conjunto com esses tempos de sinterização e temperaturas reduzidas, a SPS pode ser uma técnica importante para produzir estruturas granulares da ordem de nanometros. Essas *nanoestruturas*, ao contrário das microestruturas, podem tirar proveito dos benefícios da nanotecnologia introduzida no tópico 'O mundo dos materiais' do Capítulo 4.

A micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução ilustra um contorno de grão de alta qualidade no AlN totalmente denso pela técnica de sinterização a plasma (SPS). A ordem cristalina de cada grão se estende totalmente para a região do contorno. (Cortesia de J. R. Groza, Universidade da Califórnia, Davis.)

Finalmente, temos de enfatizar que a SPS é um exemplo de tecnologia liderando a ciência. A SPS tira proveito da descarga elétrica entre as partículas de pó sob uma pressão aplicada. Técnicas de sinterização bem-sucedidas foram desenvolvidas com muita tentativa e erro, embora o mecanismo preciso da descarga elétrica não seja ainda totalmente entendido. Apesar disso, uma grande variedade de materiais tem sido produzida dessa maneira, com a maioria sendo cerâmicas (por exemplo, Al_2O_3, AlN, Si_3N_4, TiN, TiO_2 e Al_2TiO_5).

PROBLEMA PRÁTICO 10.10

Converta os 62% mol do Exemplo de Problema 10.10 de porcentagem para peso.

RESUMO

No Capítulo 9, apresentamos diagramas de fases como mapas bidimensionais de temperatura e composição (em uma pressão fixa de 1 atm). Neste capítulo, acrescentamos o tempo como uma terceira dimensão para acompanhar a cinética do desenvolvimento microestrutural. As transformações de fase dependentes do tempo começam com a nucleação da nova fase, seguida por seu crescimento. A taxa de transformação global atinge um máximo em alguma temperatura abaixo da temperatura de transformação em equilíbrio, devido a uma compensação entre o grau de instabilidade (que aumenta com a diminuição da temperatura) e a difusividade atômica (que diminui com a redução da temperatura). Um desenho do percentual transformado em gráfico de temperatura *versus* tempo é conhecido como diagrama TTT. Um exemplo importante do diagrama TTT é dado para a composição do aço eutetóide (Fe com 0,77% p C). Perlita e bainita são os produtos da transformação difusional formada pelo resfriamento da austenita. Se a austenita for resfriada em um resfriamento suficientemente rápido, ocorrerá uma transformação sem difusão, ou martensítica. O produto será uma solução sólida metaestável supersaturada de C e Fe, conhecida como martensita. O controle cuidadoso das transformações difusionais e não-difusionais é a base do tratamento térmico do aço. Como exemplo, o revenido envolve um resfriamento para produ-

zir uma transformação martensítica não-difusional seguida por um reaquecimento para produzir uma transformação difusional da martensita nas fases em equilíbrio de Fe α e Fe_3C. Essa martensita revenida é diferente da perlita e da bainita. A martêmpera é um tratamento térmico ligeiramente diferente, em que o aço é resfriado até um pouco acima da temperatura para início da transformação martensítica e, depois, resfriado lentamente através da região martensítica. Esse processo reduz as tensões produzidas pelo resfriamento durante a transformação martensítica. O reaquecimento para produzir a martensita revenida é o mesmo que antes. Um terceiro tipo de tratamento térmico é a austêmpera. Novamente, o resfriamento é interrompido próximo à região martensítica, mas, nesse caso, a austenita resfriada é mantida por um tempo suficiente para a formação da bainita. Como resultado, a etapa de reaquecimento é desnecessária.

A capacidade do aço de ser endurecido pelo resfriamento é chamada de endurecibilidade. Essa característica é avaliada de uma maneira simples pelo ensaio Jominy da extremidade temperada. Ligas de alto teor de alumínio no sistema Al–Cu são excelentes exemplos de endurecimento por precipitação. Pelo resfriamento cuidadoso de uma única fase através de uma região bifásica do diagrama de fases, é possível gerar uma dispersão fina de precipitados da segunda fase que são barreiras para discordâncias e origem de endurecimento (e resistência). Recozimento é um tratamento térmico que reduz a dureza nas ligas trabalhadas a frio. O trabalho a frio envolve a deformação mecânica de uma liga em uma temperatura relativamente baixa. Em combinação com o recozimento, o trabalho a frio fornece um vasto controle sobre o comportamento mecânico. Uma forma sutil de recozimento é a recuperação, em que uma ligeira redução na dureza ocorre devido ao efeito da mobilidade atômica em defeitos estruturais. Elevadas temperaturas são exigidas para permitir a mobilidade atômica. Em temperaturas ligeiramente mais altas, uma redução mais dramática na dureza ocorre devido à recristalização. Toda a microestrutura trabalhada a frio é transformada em um conjunto de pequenos grãos livres de tensão. Com um tempo maior, o crescimento de grão ocorre na nova microestrutura.

O tempo também desempenha um papel crucial no desenvolvimento da microestrutura em materiais não-metálicos. Alguns exemplos são dados para polímeros e cerâmicas. A produção de cerâmicas vítreas é um exemplo clássico da teoria da nucleação e do crescimento aplicada à cristalização do vidro. As cerâmicas de zircônia estrutural exibem microestruturas fornecidas por transformações difusionais e não-difusionais. A produção de cerâmicas transparentes, policristalinas, foi o resultado do controle do crescimento de grão na densificação de pós-comprimidos (sinterização).

PRINCIPAIS TERMOS

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, *Heat Treating*, Ohio: ASM Internacional, 1991.

Chiang, Y; Birnie III, DP; Kingery, WD. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, 1997.

PROBLEMAS

10.1 • Tempo – a terceira dimensão

10.1. Para uma liga de alumínio, a energia de ativação para o crescimento de cristal é de 120 kJ/mol. Por qual fator a taxa de crescimento de cristal mudaria, reduzindo a temperatura da liga de 500 °C para a temperatura ambiente (25 °C)?

10.2. Repita o Problema 10.1 para uma liga de cobre para a qual a energia de ativação para o crescimento de cristal é de 195 kJ/mol.

10.3. Embora a Seção 10.1 se concentre na nucleação e no crescimento de cristal a partir de um líquido, leis semelhantes da cinética se aplicam a transformações no estado sólido. Por exemplo, a Equação 10.1 pode ser usada para descrever a taxa de precipitação de β no resfriamento da fase α supersaturada em uma liga 10% p Sn–90% p Pb. Dadas as taxas de precipitação de $3{,}77 \times 10^3$ s^{-1} e $1{,}40 \times 10^3$ s^{-1} a 20 °C e 0 °C, respectivamente, calcule a energia de ativação para esse processo.

10.4. Use o resultado do Problema 10.3 para calcular a taxa de precipitação à temperatura ambiente, 25 °C.

10.5. Em relação à Figura 10.3, derive uma expressão para r_c em função de σ, a energia de superfície por unidade de área do núcleo, e ΔG_v, a redução de energia por unidade de volume. Lembre-se de que a área de uma esfera é $4\pi r^2$ e o volume é $\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3$.

•10.6. O trabalho de formação, W, para um núcleo estável é o valor máximo da variação da energia líquida (ocorrendo em r_c) na Figura 10.3. Derive uma expressão para W em termos de σ e ΔG_v (definidos no Problema 10.5).

•10.7. Uma expressão teórica para a taxa de crescimento da perlita a partir da austenita é

$$\dot{R} = Ce^{-Q/RT}\,(T_E - T)^2,$$

onde C é uma constante, Q é a energia de ativação para a difusão do carbono na austenita, R é a constante universal dos gases e T é uma temperatura absoluta abaixo da temperatura de transformação em equilíbrio, T_E. Derive uma expressão para a temperatura, T_M, que corresponda à taxa de crescimento máxima (ou seja, o 'joelho' da curva de transformação).

10.8. Use o resultado do Problema 10.7 para calcular T_M (em °C). (Lembre-se de que a energia de ativação foi dada no Capítulo 5, e a temperatura de transformação, no Capítulo 9.)

10.2 • O diagrama TTT

10.9. **(a)** Um aço 1050 (ferro com 0,5% p C) é rapidamente resfriado para 330 °C, mantido por 10 minutos nesta temperatura e depois resfriado para a temperatura ambiente. Qual é a microestrutura resultante? **(b)** Qual é o nome desse tratamento térmico?

10.10. **(a)** Um aço eutetóide é (i) resfriado instantaneamente para 500 °C, (ii) mantido por 5 segundos, (iii) resfriado instantaneamente para temperatura ambiente, (iv) reaquecido para 300 °C por 1 hora e (v) resfriado para a temperatura ambiente. Qual é a microestrutura final? **(b)** Um aço carbono com 1,13% p C recebe exatamente o mesmo tratamento térmico descrito na parte (a). Qual é a microestrutura resultante nesse caso?

10.11. **(a)** Um aço carbono com 1,13% p C recebe o seguinte tratamento térmico: (i) resfriado instantaneamente para 200 °C, (ii) mantido por 1 dia a essa temperatura e (iii) resfriado lentamente para temperatura ambiente. Qual é a microestrutura resultante? **(b)** Que microestrutura seria resultante se um aço carbono com 0,5% p C recebesse exatamente o mesmo tratamento térmico?

10.12. Três aços eutetóides diferentes recebem os seguintes tratamentos térmicos: **(a)** resfriados instantaneamente para 600 °C, mantidos por 2 minutos, depois resfriados para temperatura ambiente; **(b)** resfriados instantaneamente para 400 °C, mantidos por 2 minutos, depois resfriados para temperatura ambiente; e **(c)** resfriados instantaneamente para 100 °C, mantidos por 2 minutos, depois resfriados para temperatura ambiente. Liste esses tratamentos térmicos em ordem decrescente de dureza do produto final. Explique resumidamente sua resposta.

10.13. **(a)** Um aço eutetóide é resfriado a uma taxa constante de 727 °C para 200 °C em, exatamente, 1 dia. Sobreponha essa curva de resfriamento ao diagrama TTT da Figura 10.11. **(b)** A partir do resultado de seu gráfico para a parte (a), determine em que temperatura uma transformação de fase seria observada primeiro. **(c)** Qual seria a primeira fase a ser observada? (Lembre-se da natureza aproximada do uso de um diagrama isotérmico para representar um processo de resfriamento contínuo.)

10.14. Repita o Problema 10.13 para uma taxa de resfriamento constante em, exatamente, 1 minuto.

10.15. Repita o Problema 10.13 para uma taxa de resfriamento constante em, exatamente, 1 segundo.

10.16. Usando as figuras 10.11, 10.15 e 10.16 como fontes de informações, esboce M_s, a temperatura em que a transformação martensítica começa, em função do conteúdo de carbono. **(b)** Repita a parte (a) para M_{50}, a temperatura em que a transformação martensítica ocorreu em 50% do material. **(c)** Repita a parte (a) para M_{90}, a temperatura em que a transformação martensítica ocorreu em 90%.

10.17. Usando as tendências das figuras 10.11, 10.15 e 10.16, esboce, da forma mais específica que você puder, um diagrama TTT para um aço hipoeutetóide que tenha 0,6% p C. (Observe o Problema 10.16 para uma tendência de composição específica.)

10.18. Repita o Problema 10.17 para um aço hipereutetóide com 0,9% p C.

10.19. Qual é a microestrutura final de um aço hipoeutetóide com 0,6% p C dado o seguinte tratamento térmico: (i) resfriado instantaneamente para 500 °C, (ii) mantido por 10 segundos, e (iii) resfriado instantaneamente até a temperatura ambiente. (Observe o diagrama TTT desenvolvido no Problema 10.17.)

10.20. Repita o Problema 10.19 para um aço hipereutetóide com 0,9% p C. (Observe o diagrama TTT desenvolvido no Problema 10.18.)

10.21. Vale a pena observar que, nos diagramas TTT como na Figura 10.7, a curva de 50% de conclusão (linha tracejada) se encontra aproximadamente a meio caminho entre a curva de início (1%) e a curva de término (99%). Também vale observar que o progresso da transformação não é linear, mas de natureza sigmóide (em forma de s). Por exemplo, a observação cuidadosa da Figura 10.7 a 500 °C mostra que 1%, 50% e 99% de conclusão ocorrem em 0,9 s, 3,0 s, e 9,0 s, respectivamente. No entanto, dados de conclusão intermediários podem ser dados da seguinte forma:

% conclusão	***t*(*s*)**
20	2,3
40	2,9
60	3,2
80	3,8

Desenhe a % de conclusão a 500 °C *versus* o log *t* para ilustrar a natureza sigmóide da transformação.

10.22. **(a)** Usando o resultado do Problema 10.21, determine *t* para 25% e 75% de conclusão. **(b)** Sobreponha o resultado de (a) em um esboço da Figura 10.7 para ilustrar que as linhas de conclusão de 25% e 75% são muito mais próximas da linha de 50% do que as linhas de conclusão de 1% ou 99%.

10.3 • Endurecibilidade

10.23. **(a)** Especifique uma taxa de resfriamento necessária para garantir uma dureza de, pelo menos, Rockwell C40 em um aço 4140. **(b)** Especifique uma taxa de resfriamento necessária para garantir uma dureza de não mais que Rockwell C40 na mesma liga.

10.24. A superfície de uma forja feita de um aço 4340 é inesperadamente sujeitada a uma taxa de resfriamento de 100 °C/s (a 700 °C). A forja é projetada para ter uma dureza entre Rockwell C46 e C48. A forja está dentro das especificações? Explique resumidamente sua resposta.

P **10.25.** Um eixo de trem de pouso é composto de aço 8640. A dureza da superfície é Rockwell C35. Por qual porcentagem a taxa de resfriamento no ponto em questão teria de ser modificada a fim de que a dureza fosse aumentada para um valor mais desejável de Rockwell C45?

P **10.26.** Repita o Problema 10.25 supondo que o eixo seja feito de aço 9840.

10.27. O resfriamento de uma barra de aço 4140 a 700 °C em um banho de água com agitação produz uma taxa de resfriamento instantânea na superfície de 100 °C/s. Use os dados do ensaio Jominy para prever a dureza da superfície resultante desse resfriamento. (**Nota**: O resfriamento descrito não está na configuração de Jominy. Apesar disso, os dados de Jominy fornecem informações gerais sobre dureza em função da taxa de resfriamento.)

10.28. Repita o Problema 10.27 para um banho de óleo agitado que produz uma taxa de resfriamento da superfície de 20 °C/s.

10.29. Uma barra de aço resfriada em um líquido agitado se resfriará mais lentamente no centro do que na superfície em contato com o líquido. Os dados limitados a seguir representam as taxas de resfriamento iniciais em diversos pontos ao longo do diâmetro de uma barra de aço 4140 (inicialmente a 700 °C):

Posição	Taxa de resfriamento (°C/s)
centro	35
15 mm do centro	55
30 mm do centro (na superfície)	200

(a) Desenhe o perfil da taxa de resfriamento através do diâmetro da barra. (Considere que o perfil seja simétrico.) **(b)** Use os dados do ensaio Jominy para desenhar o perfil de dureza resultante através do diâmetro da barra. (**Nota**: As taxas de resfriamento descritas não estão na configuração de Jominy. Apesar disso, os dados de Jominy fornecem informações gerais sobre dureza em função da taxa de resfriamento.)

10.30. Repita o Problema 10.29b para uma barra de aço 5140 que teria o mesmo perfil de taxa de resfriamento.

P 10.31. No tratamento térmico de uma peça de forma complexa, criada a partir de um aço 5140, um resfriamento final no óleo agitado leva a uma dureza Rockwell C30 a 3 mm abaixo da superfície. Essa dureza é inaceitável, pois as especificações de projeto exigem uma dureza Rockwell C45 nesse ponto. Selecione um elemento substituto para a liga a fim de fornecer essa dureza, supondo que o tratamento térmico tenha de permanecer inalterado.

10.32. Em geral, a endurecibilidade diminui com a redução da adição de elementos de liga. Ilustre esse conceito sobrepondo os seguintes dados para um aço 1040 de carbono puro no gráfico para os outros aços xx40 da Figura 10.24:

Distância da extremidade temperada (em 1/16 de polegada)	Dureza Rockwell C
2	44
4	27
6	22
8	18
10	16
12	13
14	12
16	11

10.4 • Endurecimento por precipitação

10.33. (a) Calcule a quantidade máxima de precipitação da segunda fase em uma liga 90% p Al–10% p Mg a 100 °C. **(b)** Qual é o precipitado nesse caso?

10.34. Repita o Problema 10.33 para a fase estequiométrica γ, $Al_{12}Mg_{17}$.

10.35. Especifique uma temperatura de envelhecimento para uma liga 95 Al–5 Cu que produzirá um precipitado de, no máximo, 5 %p de θ.

10.36. Especifique uma temperatura de envelhecimento para uma liga 95 Al–5 Mg que produzirá um precipitado de, no máximo, 5% p de β.

10.37. Como a precipitação da segunda fase é um processo ativado termicamente, uma expressão de Arrhenius pode ser usada para estimar o tempo exigido para alcançar a dureza máxima (veja a Figura 10.27b). Como uma primeira aproximação, você pode tratar $t_{máx}^{-1}$ como uma 'taxa', onde $t_{máx}$ é o tempo para alcançar o máximo de dureza. Para determinada liga de alumínio, $t_{máx}$ é de 40 horas a 150 °C e somente 4 horas a 190 °C. Use a Equação 5.1 para calcular a energia de ativação para esse processo de precipitação.

10.38. Estime o tempo para alcançar a dureza máxima, $t_{máx}$, a 250 °C para a liga de alumínio do Problema 10.37.

10.5 • Recozimento

10.39. Uma liga 90:10 Ni–Cu é altamente trabalhada a frio. Ela será usada em um projeto estrutural que é ocasionalmente sujeito a temperaturas de 200 °C por até 1 hora. Você espera que ocorra efeitos de recozimento?

10.40. Repita o Problema 10.39 para uma liga 90:10 Cu–Ni.

10.41. Uma vareta de aço com diâmetro de 2,5 mm é estirada através de uma matriz de 10 mm de diâmetro. Qual é a porcentagem resultante de trabalho a frio?

10.42. Uma chapa de uma liga de cobre recozida é trabalhada a frio por laminação. O padrão de difração de raios X da chapa recozida original com uma estrutura cristalina cfc é representado esquematicamente pela Figura 3.39. Dado que a operação de laminação tende a produzir uma orientação preferencial dos planos (220) paralelamente à superfície da chapa, esboce o padrão de difração de raios X que você esperaria para a chapa laminada. (Para localizar as posições 2θ para a liga, considere o cobre puro e observe os cálculos do Problema 3.83.)

10.43. A recristalização é um processo termicamente ativado e, como tal, pode ser caracterizado pela expressão de Arrhenius (Equação 5.1). Como uma primeira aproximação, podemos tratar t_R^{-1}

como uma 'taxa', onde t_R é o tempo necessário para recristalizar totalmente a microestrutura. Para uma liga de alumínio trabalhada a frio em 75%, t_R é igual a 100 horas a 256 °C e somente 10 horas em 283 °C. Calcule a energia de ativação para esse processo de recristalização. (Observe o problema 10.37, onde um método semelhante foi aplicado ao caso de endurecimento por precipitação.)

10.44. Calcule a temperatura em que a recristalização completa ocorreria para a liga de alumínio do Problema 10.43 dentro de 1 hora.

10.6 • A cinética das transformações de fase para não-metais

10.45. A sinterização dos pós-cerâmicos é um processo ativado termicamente e compartilha a 'regra prática' sobre temperatura com difusão e recristalização. Estime uma temperatura de sinterização mínima para **(a)** Al_2O_3 puro, **(b)** mulita pura e **(c)** espinélio puro. (Veja as figuras 9.23 e 9.26.)

10.46. Quatro diagramas de fases cerâmicos foram apresentados nas figuras 9.10, 9.23, 9.26 e 9.30. Em quais sistemas você esperaria que o endurecimento por precipitação fosse um tratamento térmico possível? Explique resumidamente sua resposta.

10.47. A taxa total de sinterização do $BaTiO_3$ aumenta por um fator de 10 entre 750 °C e 794 °C. Calcule a energia de ativação para a sinterização no $BaTiO_3$.

10.48. Com os dados do Problema 10.47, preveja a temperatura em que a velocidade de sinterização inicial para o $BaTiO_3$ teria aumentado **(a)** por um fator de 50 e **(b)** por um fator de 100 em comparação com 750 °C.

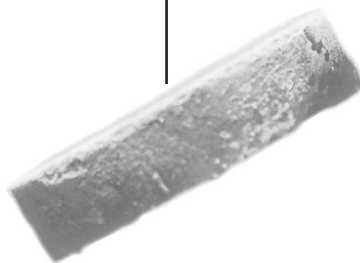
10.49. Em temperatura ambiente, a absorção de umidade ocorrerá lentamente em peças feitas de náilon, um polímero de engenharia comum. Essa absorção aumentará as dimensões e reduzirá a resistência. Para estabilizar as dimensões, os produtos de náilon, às vezes, recebem um 'condicionamento de umidade' preliminar pela imersão em água quente ou em ebulição. A 60 °C, o tempo para condicionar uma peça de náilon com 5 mm de espessura para um conteúdo com umidade de 2,5% é de 20 horas. A 77 °C, o tempo para uma peça com o mesmo tamanho é de 7 horas. Como o condicionamento é de natureza difusional, o tempo exigido para outras temperaturas pode ser estimado pela expressão de Arrhenius (Equação 5.1). Calcule a energia de ativação para esse processo de condicionamento de umidade. (Observe o método usado para exemplos de cinética semelhantes nos problemas 10.37 e 10.43.)

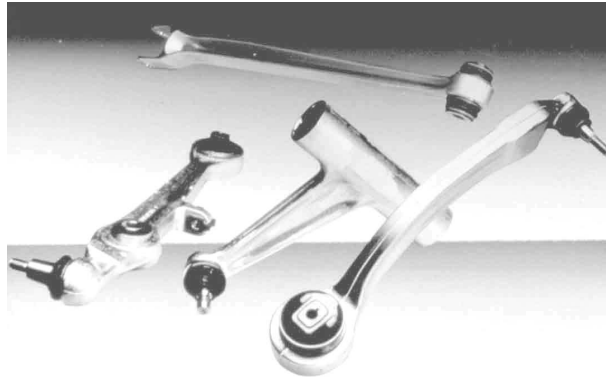
10.50. Estime o tempo de condicionamento em água fervente (100 °C) para a peça de náilon discutida no Problema 10.49.

Parte II

Os materiais estruturais

Um prédio moderno é uma coleção sofisticada de todas as categorias de materiais estruturais. (Cortesia da Universidade da Califórnia, Davis.)

Os fundamentos da ciência dos materiais da Parte I fornecem um menu de materiais para aplicações estruturais. Relembramos que as ligações metálica, iônica e covalente correspondem, aproximadamente, às categorias dos metais, cerâmicas e polímeros. Os capítulos de 11 a 14 identificam, de fato, quatro categorias de *materiais estruturais*, sendo os compósitos (combinações das três principais categorias) a quarta. Os metais são candidatos especialmente versáteis para uma grande faixa de aplicações estruturais. O Capítulo 11 detalha a grande família de *ligas metálicas* junto com as técnicas de processamento usadas para produzi-las. *Cerâmicas* e *vidros* (Capítulo 12) são quimicamente semelhantes, mas distintos por sua estrutura em escala atômica. O processamento dessa família diversificada de materiais reflete o caráter distinto das cerâmicas cristalinas e dos vidros não-cristalinos. As cerâmicas vítreas são materiais sofisticados processados como um vidro e, depois, cristalizados cuidadosamente em uma cerâmica cristalina forte e resistente a fraturas. Os *polímeros* no Capítulo 13 representam outra grande família de materiais estruturais. A natureza orgânica desses materiais ligados de forma covalente os torna alternativas atraentes às ligas metálicas e permite algumas técnicas de processamento exclusivas. O Capítulo 14 analisa diversos exemplos de *compósitos*, definidos como combinações em escala microscópica

dos componentes dos capítulos de 11 a 13. A fibra de vidro é um exemplo tradicional, combinando fibras de vidro de módulo alto em uma matriz polimérica dúctil. Alguns dos mais sofisticados materiais estruturais são compósitos avançados que oferecem combinações especialmente impressionantes das propriedades não disponíveis a partir dos componentes individuais isoladamente. As técnicas de processamento para compósitos representam o espectro inteiro de métodos usados para produzir seus componentes individuais. No decorrer da Parte II, encontraremos um menu excepcionalmente diversificado de materiais estruturais disponíveis para o exercício da engenharia.

Capítulo 11 Metais

Os componentes da direção e suspensão de automóveis são feitos de alumínio forjado por oferecer menos peso e mais economia de combustível. (Cortesia da TRW.)

Conforme discutimos no Capítulo 1, provavelmente nenhum material está mais associado à profissão de engenharia do que o metal, tal como o aço estrutural. Neste capítulo, exploraremos com mais detalhes a grande variedade de materiais de engenharia. Começamos com os exemplos dominantes: as ligas baseadas em ferro, ou **ligas ferrosas**, que incluem aços carbono, aços-liga e os ferros fundidos. As *ligas não-ferrosas* são todos os outros metais que não contêm ferro como constituinte principal. Veremos, especificamente, as ligas compostas por alumínio, magnésio, titânio, cobre, níquel, zinco e chumbo, além dos metais refratários e preciosos.

A discussão sobre metais neste capítulo depende muito dos conceitos fundamentais levantados em diversos capítulos da Parte I. As principais estruturas cristalinas metálicas foram apresentadas no Capítulo 3. Os defeitos cristalográficos nessas estruturas (Capítulo 4) foram a base para se entender o transporte difusional (Capítulo 5) e o comportamento mecânico (Capítulo 6). Combinado com o conhecimento do comportamento térmico do Capítulo 7, poderíamos, então, apreciar as fontes de falha nas ligas metálicas do Capítulo 8.

Embora este capítulo forneça uma introdução aos principais metais da engenharia, a apreciação da versatilidade desses materiais foi apresentada nos capítulos 9 e 10. O desenvolvimento microestrutural relacionado aos diagramas de fases foi tratado no Capítulo 9. O tratamento térmico baseado na cinética das reações no estado sólido foi abordado no Capítulo 10. Cada um desses tópicos lida com métodos para 'ajustar' as propriedades de determinadas ligas dentro de uma ampla faixa de valores.

Finalmente, consideraremos como as diversas ligas metálicas são fabricadas em formas convenientes para as aplicações da engenharia. Esse tópico sobre o *processamento* é assunto de cursos mais especializados, que podem estar disponíveis a muitos alunos. No entanto, até mesmo um curso introdutório em materiais exige uma rápida discussão sobre como esses materiais são produzidos. Essa discussão tem duas funções. Primeiro, ela oferece um conhecimento mais completo da natureza de cada material. Segundo, e mais importante, ela oferece uma compreensão dos efeitos do histórico de processamento sobre as propriedades.

11.1 Ligas ferrosas

Mais de 90% em peso dos materiais metálicos usados pelos seres humanos são ligas ferrosas, o que representa uma imensa família de materiais de engenharia com uma ampla faixa de microestruturas e propriedades relacionadas. A maioria dos projetos de engenharia que exigem suporte de carga estrutural ou transmissão de energia envolve ligas ferrosas. Por uma questão prática, essas ligas estão incluídas em duas categorias gerais baseadas na quantidade de carbono na composição da liga. O **aço** geralmente contém entre 0,05 e 2,0% p C. Os *ferros fundidos* geralmente contêm entre 2,0 e 4,5% p C. Dentro da

categoria do aço, vamos distinguir se é usada ou não uma quantidade significativa de elementos de liga além do carbono. Uma composição com adição total de 5% p de elementos, que não o carbono, servirá como um limite arbitrário entre **aços de baixa liga** e de **alta liga**. Esses elementos de liga são escolhidos cuidadosamente porque, invariavelmente, apresentam elevados custos. Eles são justificados apenas por melhorias essenciais nas propriedades, como maiores resistências mecânica e à corrosão.

AÇOS CARBONO E DE BAIXA LIGA

A maioria das ligas ferrosas é de **aços carbono** e aços de baixa liga. Os motivos para isso são simples. Essas ligas possuem preço moderado, devido à ausência de grandes quantidades de elementos de liga, e são suficientemente dúcteis para serem prontamente conformadas. O produto final é forte e durável. Esses materiais eminentemente práticos têm aplicações desde esferas de rolamento até chapas de metal conformadas na fuselagem de automóveis. Um sistema* de designação conveniente para essas ligas úteis é dado na Tabela 11.1. Nesse sistema, da American Iron and Steel Institute–Society of Automotive Engineers (AISI–SAE), os dois primeiros números são um código designando o tipo de elementos de liga e os dois ou três últimos são o conteúdo médio de carbono em centésimos de percentual em peso. Como exemplo, um aço carbono comum com 0,40% p C é um aço 1040, enquanto um aço com 1,45% p Cr e 1,50% p C é um aço 52150. Deve-se ter em mente que as composições químicas mencionadas em designações de liga, como as mostradas na Tabela 11.1, são aproximadas e variarão ligeiramente de um produto para outro dentro dos limites aceitáveis do controle de qualidade industrial.

Uma classe interessante de ligas, conhecidas como **aços de alta resistência e baixa liga** (ARBL), tem surgido em resposta aos requisitos de redução de peso de veículos. As composições de muitos aços ARBL comerciais são patenteadas e especificadas pelas propriedades mecânicas, em vez da composição. Um exemplo típico, porém, poderia conter 0,2% p C e cerca de 1% p ou menos de elementos como Mn, P, Si, Cr, Ni ou Mo. A alta resistência dos aços ARBL é resultado da seleção da liga ideal e do processamento controlado cuidadosamente, como a laminação a quente (deformação em temperaturas suficientemente elevadas para permitir algum alívio de tensão).

AÇOS DE ALTA LIGA

Conforme mencionado anteriormente nesta seção, a adição de elementos de liga precisa ser feita com cuidado e justificadamente, pois eles são caros. Agora, veremos três casos em que os requisitos de processo de engenharia justificam composições de alta liga (ou seja, acréscimos totais de elementos, que não o carbono, maiores que 5% p). Os aços inoxidáveis exigem a adição de elementos de liga para impedir os estragos de uma atmosfera corrosiva. Os aços ferramenta exigem acréscimos de elementos de liga para obter dureza suficiente para aplicações de usinagem. As chamadas superligas exigem acréscimos de elementos de liga para fornecer estabilidade em aplicações de alta temperatura, como lâminas de turbina.

Os aços inoxidáveis são mais resistentes à corrosão e ferrugem do que o aço carbono e os aços de baixa liga, principalmente devido à presença do cromo. A quantidade de cromo é de, pelo menos, 4% p e normalmente se encontra acima de 10% p. Às vezes, são usados níveis de até 30% p Cr. A Tabela 11.2 resume as designações de liga para vários dos aços inoxidáveis comuns em quatro categorias principais:

1. Os **aços inoxidáveis austeníticos** têm a estrutura da austenita retida em temperatura ambiente. Conforme discutimos na Seção 3.2, Fe γ, ou austenita, tem a estrutura cfc e é estável acima de 910 °C. Essa estrutura pode ocorrer em temperatura ambiente quando for estabilizada pelo acréscimo de um elemento de liga apropriado, como o níquel. Enquanto a estrutura ccc é energeticamente mais estável do que a estrutura cfc para o ferro puro em temperatura ambiente, o oposto é verdadeiro para o ferro que contém um número significativo de átomos de níquel em solução sólida substitucional.

2. Sem o alto conteúdo de níquel, a estrutura ccc é estável, como vimos nos **aços inoxidáveis ferríticos**. Para muitas aplicações que não exigem a alta resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, esses aços inoxidáveis ferríticos de mais baixa liga (e menos dispendiosos) são bastante úteis.

* As designações de liga são listagens convenientes, porém arbitrárias, normalmente padronizadas por organizações profissionais como a AISI e SAE. Essas designações tradicionais tendem a ser tão variadas quanto as próprias ligas. Neste capítulo, tentaremos, quando possível, usar um Sistema de Numeração Unificado (SNU) mais geral, junto com a designação tradicional. O estudante que encontrar uma designação misteriosa não incluída neste texto introdutório poderá consultar *Metals and Alloys in the Unified Numbering System*, 9. ed., Pensilvânia: Sociedade dos Engenheiros Automotivos (SAE), e Pensilvânia: Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), 2001.

Tabela 11.1 Sistema de designação AISI–SAE para aços carbono e de baixa liga

Numerais e dígitos[a]	Tipo de aço e conteúdo nominal da liga[b]	Numerais e dígitos	Tipo de aço e conteúdo nominal da liga	Numerais e dígitos	Tipo de aço e conteúdo nominal da liga
Aços carbono			**Aços de níquel–cromo–molibdênio**		**Aços de cromo**
10XX(a)	Carbono comum (Mn 1,00% máx)	43XX	Ni 1,82; Cr 0,50 e 0,80; Mo 0,25	50XXX	Cr 0,50 } C 1,00 mín
11XX	Resulfurizado			51XXX	Cr 1,02 } C 1,00 mín
12XX	Resulfurizado e refosforizado	43BVXX	Ni 1,82; Cr 0,50; Mo 0,12 e 0,25; V 0,03 mín	52XXX	Cr 1,45 } C 1,00 mín
15XX	Carbono comum (faixa máxima Mn — 1,00 a 1,65%)				**Aços de cromo–vanádio**
		47XX	Ni 1,05; Cr 0,45; Mo 0,20 e 0,35	61XX	Cr 0,60, 0,80 e 0,95; V 0,10 e 0,15 mín
	Aços de manganês				
		81XX	Ni 0,30; Cr 0,40; Mo 0,12		
13XX	Mn 1,75	86XX	Ni 0,55; Cr 0,50; Mo 0,20		
		87XX	Ni 0,55; Cr 0,50; Mo 0,25		**Aço de tungstênio–cromo**
	Aços de níquel	88XX	Ni 0,55; Cr 0,50; Mo 0,35	72XX	W 1,75; Cr 0,75
23XX	Ni 3,50	93XX	Ni 3,25; Cr 1,20; Mo 0,12		
25XX	Ni 5,00	94XX	Ni 0,45; Cr 0,40; Mo 0,12		**Aços de silício–manganês**
		97XX	Ni 0,55; Cr 0,20; Mo 0,20	92XX	Si 1,40 e 2,00; Mn 0,65, 0,82 e 0,85; Cr 0,00 e 0,65
	Aços de níquel–cromo	98XX	Ni 1,00; Cr 0,80; Mo 0,25		
31XX	Ni 1,25; Cr 0,65 e 0,80				
32XX	Ni 1,75; Cr 1,07		**Aços de níquel–molibdênio**		**Aços de baixa liga e de alta resistência**
33XX	Ni 3,50; Cr 1,50 e 1,57	46XX	Ni 0,85 e 1,82; Mo 0,20 e 0,25	9XX	Várias classificações SAE
34XX	Ni 3,00; Cr 0,77				
		48XX	Ni 3,50; Mo 0,25		**Aços de boro**
	Aços de molibdênio			XXBXX	B denota aço com boro
40XX	Mo 0,20 e 0,25		**Aços de cromo**		
44XX	Mo 0,40 e 0,52	50XX	Cr 0,27, 0,40, 0,50 e 0,65		**Aços de chumbo**
		51XX	Cr 0,80, 0,87, 0,92, 0,95, 1,00 e 1,05	XXLXX	L indica aço com chumbo
	Aços de cromo–molibdênio				
41XX	Cr 0,50, 0,80 e 0,95; Mo 0,12, 0,20, 0,25 e 0,30				

Fonte: *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1978.

[a] XX ou XXX nos últimos dois ou três dígitos dessas designações indica que o conteúdo de carbono (em centésimos de percentual em peso) deve ser inserido.

[b] Todo o conteúdo de liga é expresso em percentual em peso.

Tabela 11.2 Designações de liga para alguns aços inoxidáveis comuns

Tipo	Número SNU	Composição (% p)[a]							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
Tipos austeníticos									
201[b]	S20100	0,15	5,5–7,5	1,00	16,0–18,0	3,5–5,5			
304	S30400	0,08	2,00	1,00	18,0–20,0	8,0–10,5			
310	S31000	0,25	2,00	1,50	24,0–26,0	19,0–22,0			
316	S31600	0,08	2,00	1,00	16,0–18,0	10,0–14,0	2,0–3,0		
347[c]	S34700	0,08	2,00	1,00	17,0–19,0	9,0–13,0			
Tipos ferríticos									
405	S40500	0,08	1,00	1,00	11,5–14,5				0,10–0,30
430	S43000	0,12	1,00	1,00	16,0–18,0				
Tipos martensíticos									
410	S41000	0,15	1,00	1,00	11,5–13,0				
501	S50100	0,10 mín	1,00	1,00	4,0–6,0		0,40–0,65		
Tipos endurecidos por precipitação									
17–4 PH[d]	S17400	0,07	1,00	1,00	15,5–17,5	3,0–5,0		3,0–5,0	
17–7 PH	S17700	0,09	1,00	1,00	16,0–18,0	6,5–7,75			0,75–1,5

Fonte: Dados de *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 3, 1980.
[a] Valores isolados são valores máximos, a menos que indicado de outra forma.
[b] 0,25% p N.
[c] 10 × %C = mín Nb + Ta (opcional).
[d] 0,15 – 0,45% p Nb + Ta.

3. Um tratamento térmico com resfriamento rápido, discutido no Capítulo 10, permite a formação de uma complexa estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, chamada martensita. Coerente com nossa discussão na Seção 6.3, essa estrutura cristalina gera alta resistência e baixa ductilidade. Como resultado, esses **aços inoxidáveis martensíticos** são excelentes para aplicações como cutelaria e molas.
4. O endurecimento por precipitação é outro tratamento térmico abordado no Capítulo 10. Basicamente, ele envolve a produção de uma microestrutura multifásica a partir de uma microestrutura monofásica. O resultado é uma maior resistência ao movimento de discordâncias e, portanto, uma maior resistência ou dureza. Os **aços inoxidáveis com endurecimento por precipitação** podem ser encontrados em aplicações como elementos estruturais resistentes à corrosão.

Neste capítulo, esses quatro tipos básicos de aço inoxidável são classificados. Deixaremos a discussão dos mecanismos de proteção contra corrosão para o Capítulo 19.

Aços ferramenta são usados para cortar, conformar e modelar de alguma maneira outro material. Alguns dos principais tipos são resumidos na Tabela 11.3. Um aço carbono comum (W1) é incluído no final da tabela. Para operações de modelagem que não sejam muito exigentes, esse tipo de material é adequado. Na verdade, os aços ferramenta eram historicamente do tipo carbono comum até meados do século XIX. Agora, a adição de grandes quantidades de elementos de liga é comum. Sua vantagem é poder fornecer a dureza necessária com tratamentos térmicos mais simples e mantê-la em temperaturas operacionais mais altas. Os principais elementos de liga usados nesses materiais são tungstênio, molibdênio e cromo.

Superligas incluem uma grande classe de metais com resistência especialmente alta em temperaturas elevadas (até mesmo acima de 1.000 °C). A Tabela 11.4 resume alguns dos principais exemplos. Muitos dos aços inoxidáveis da Tabela 11.2 têm um duplo papel como ligas resistentes ao calor. Esses aços são superligas baseadas em ferro. No entanto, a Tabela 11.4 também inclui ligas baseadas em cobalto e níquel. A maioria contém adições de cromo para resistência à oxidação e corrosão. Esses materiais são caros, em alguns casos extremamente caros, mas os rigorosos requisitos da tecnologia moderna constantemente justificam esses custos. Entre 1950 e 1980, por exemplo, o uso de superligas em motores a jato de aeronave subiu de 10% para 50% em peso.

Nesse ponto, nossa discussão sobre aços nos levou a ligas não-ferrosas bastante relacionadas. Antes de prosseguirmos para a área geral de todas as outras ligas não-ferrosas, temos de discutir o tradicional e importante sistema ferroso, os ferros fundidos e a categoria menos tradicional das ligas rapidamente solidificadas.

Tabela 11.3 Designações de liga para alguns aços ferramenta comuns

Designações			Composição (% p)								
AISI	**SAE**	**SNU**	**C**	**Mn**	**Si**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**W**	**V**	**Co**
Aços rápidos de molibdênio											
M1	M1	T11301	0,78–0,88	0,15–0,40	0,20–0,50	3,50–4,00	0,30 máx	8,20–9,20	1,40–2,10	1,00–1,35	
Aços rápidos de tungstênio											
T1	T1	T12001	0,65–0,80	0,10–0,40	0,20–0,40	3,75–4,00	0,30 máx		17,25–18,75	0,90–1,30	
Aços de cromo trabalhados a quente											
H10		T20810	0,35–0,45	0,25–0,70	0,80–1,20	3,00–3,75	0,30 máx	2,00–3,00		0,25–0,75	
Aços de tungstênio trabalhados a quente											
H21	H21	T20821	0,26–0,36	0,15–0,40	0,15–0,50	3,00–3,75	0,30 máx		8,50–10,00	0,30–0,60	
Aços de molibdênio trabalhados a quente											
H42		T20842	0,55–0,70	0,15–0,40		3,75–4,50	0,30 máx	4,50–5,50	5,50–6,75	1,75–2,20	
Aços trabalhados a frio de média liga endurecidos em ar											
A2	A2	T30102	0,95–1,05	1,00 máx	0,50 máx	4,75–5,50	0,30 máx	0,90–1,40		0,15–0,50	
Aços trabalhados a frio com altos teores de carbono e cromo											
D2	D2	T30402	1,40–1,60	0,60 máx	0,60 máx	11,00–13,00	0,30 máx	0,70–1,20		1,10 máx	1,00 máx
Aços trabalhados a frio e endurecidos em óleo											
O1	O1	T31501	0,85–1,00	1,00–1,40	0,50 máx	0,40–0,60	0,30 máx		0,40–0,60	0,30 máx	
Aços resistentes ao impacto											
S1	S1	T41901	0,40–0,55	0,10–0,40	0,15–1,20	1,00–1,80	0,30 máx	0,50 máx	1,50–3,00	0,15–0,30	
Aços ferramenta de baixa liga e uso especial											
L2		T61202	0,45–1,00	0,10–0,90	0,50 máx	0,70–1,20		0,25 máx		0,10–0,30	
Aços para molde de baixo carbono											
P2		T51602	0,10 máx	0,10–0,40	0,10–0,40	0,75–1,25	0,10–0,50	0,15–0,40			
Aços ferramenta endurecidos em água											
W1	W108 W109 W110 W112	T72301	0,70–1,50	0,10–0,40	0,10–0,40	0,15 máx	0,20 máx	0,10 máx	0,15 máx	0,10 máx	

Fonte: Dados de *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 3, 1980.

Tabela 11.4 Designações de liga para algumas superligas comuns

Liga	Número SNU	Composição (% p)										
		Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	Outros
Ligas de solução sólida à base de ferro												
16–25–6		16,0	25,0		6,00					50,7	0,06	1,35 Mn
Ligas de solução sólida à base de cobalto												
Haynes 25 (L–605)	R30605	20,0	10,0	50,0		15,0				3,0	0,10	1,5 Mn
Ligas de solução sólida à base de níquel												
Hastelloy B	N10001	1,0 máx	63,0	2,5 máx	28,0					5,0	0,05 máx	
Inconel 600	N06600	15,5	76,0							8,0	0,08	
Ligas endurecidas por precipitação à base de ferro												
Incoloy 903		0,1 máx	38,0	15,0	0,1		3,0	1,4	0,7	41,0	0,04	
Ligas endurecidas por precipitação à base de cobalto												
Ar–213		19,0	0,5 máx	65,0		4,5			3,5	0,5 máx	0,17	6,5 Ta
Ligas endurecidas por precipitação à base de níquel												
Astroloy		15,0	56,5	15,0	5,25			3,5	4,4	<0,3	0,06	
Incoloy 901	N09901	12,5	42,5		6,0			2,7		36,2	0,10 máx	
Inconel 706	N09706	16,0	41,5					1,75	0,2	37,5	0,03	2,9 (Nb + Ta)
Nimonic 80A	N07080	19,5	73,0	1,0				2,25	1,4	1,5	0,05	
Rene 41	N07041	19,0	55,0	11,0	10,0			3,1	1,5	<0,3	0,09	
Rene 95		14,0	61,0	8,0	3,5	3,5	3,5	2,9	3,5	<0,3	0,16	
Udimet 500	N07500	19,0	48,0	19,0	4,0			3,0	3,0	4,0 máx	0,08	
Waspaloy	N07001	19,5	57,0	13,5	4,3			3,0	1,4	2,0 máx	0,07	

Fonte: Dados de *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 3, 1980.

FERROS FUNDIDOS

Como já dissemos, definimos **ferros fundidos** como as ligas de ferro com mais de 2% p carbono. Eles também, geralmente, contêm até 3% p silício para controle da cinética da formação de carbeto. Os ferros fundidos possuem temperaturas de fusão relativamente baixas e viscosidades na fase líquida, não formam filmes superficiais indesejáveis quando derramados e sofrem contração moderada durante a solidificação e o resfriamento. Os ferros fundidos precisam balancear boa conformabilidade para formas complexas contra propriedades mecânicas inferiores em comparação com aquelas das ligas forjadas.

O ferro fundido é conformado em uma forma final derramando-se metal fundido em um molde. A forma do molde é mantida pelo metal solidificado. Propriedades mecânicas inferiores resultam de uma microestrutura menos uniforme, incluindo alguma porosidade. **Ligas forjadas** são inicialmente fundidas, mas são laminadas ou forjadas em formas finais relativamente simples. (Na verdade, *forjado* significa simplesmente 'trabalhado'.) Uma discussão mais detalhada sobre processamento pode ser encontrada na Seção 11.3.

Existem quatro tipos gerais de ferros fundidos:

1. **Ferro branco** possui uma superfície de fratura cristalina caracteristicamente branca. Grandes quantidades de Fe_3C são formadas durante a fundição, gerando um material duro e frágil.
2. **Ferro cinzento** tem uma superfície de fratura cinzenta, com uma estrutura finamente facetada. Um conteúdo de silício significativo (2 a 3% p) promove a precipitação do grafite (C) em vez da cementita (Fe_3C). Os flocos de grafite afiados e pontudos contribuem para a fragilidade característica do ferro cinzento.
3. Acrescentando uma pequena quantidade (0,05% p) de magnésio ao metal fundido da composição do ferro cinzento, tem-se a precipitação do grafite esferoidal, em vez da formação de flocos. Esse **ferro dúctil** resultante obtém seu nome das propriedades mecânicas melhoradas. A ductilidade é aumentada por um fator de 20, e a resistência, dobrada.
4. Uma forma mais tradicional de ferro fundido com ductilidade razoável é o **ferro maleável**, que

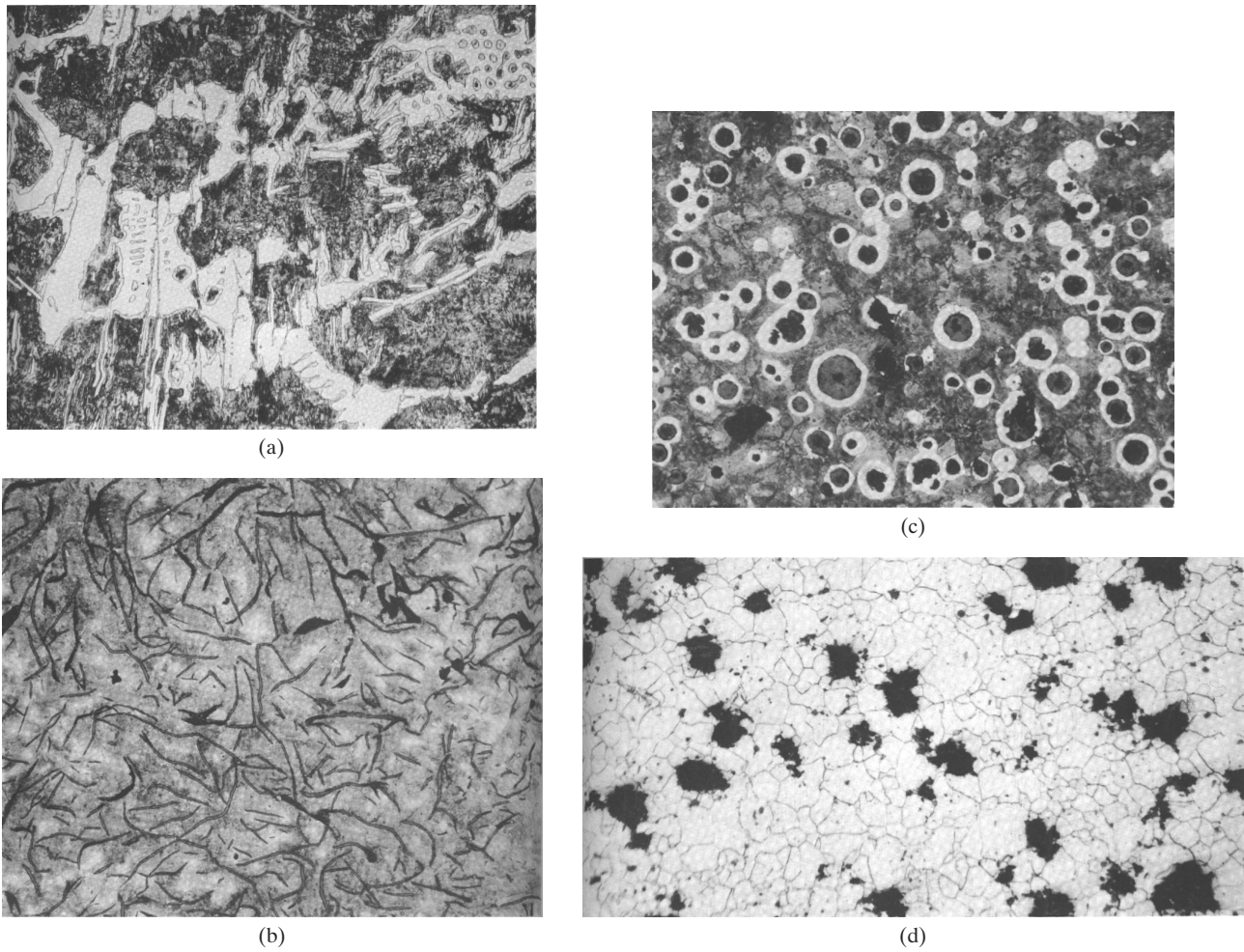



Figura 11.1 Microestruturas típicas de (a) ferro branco (400x), carbeto eutético (constituinte claro) mais perlita (constituinte escuro); (b) ferro cinzento (100x), flocos de grafite em uma matriz de 20% ferrita livre (constituinte claro) e 80% perlita (constituinte escuro); (c) ferro dúctil (100x), nódulos de grafite (esferulitas) revestidas por envelopes de ferrita livre, tudo em uma matriz de perlita; e (d) ferro maleável (100x), nódulos de grafite em uma matriz de ferrita. (De *Metals Handbook*, 9. ed.; Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1978.)

Tabela 11.5 Designações de liga para alguns ferros fundidos comuns

Liga	Número SNU	Composição (% p)								
		C	**Mn**	**Si**	**P**	**S**	**Ni+Cu**	**Cr**	**Mo**	**Mg**
Ferro branco com baixo teor de carbono, liga preparada para resistência à abrasão		2,2–2,8	0,2–0,6	1,0–1,6	0,15	0,15	1,5	1,0	0,5	
Ferro cinzento automotivo SAE J431 para serviço pesado, SAE Grau G2500a	F10009	3,40 mín	0,60–0,90	1,60–2,10	0,12	0,12				
Ferro dúctil, sem liga		3,50–3,80	0,30–1,00	2,00–2,80	0,08 máx	0,02 máx	0,02–0,60			0,03–0,05
Ferro maleável, ferrítico Grau 32510		2,30–2,70	0,25–0,55	1,00–1,75	0,05 máx	0,03–0,18				

Fonte: Dados de *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 1, 1978.

é, primeiro, fundido como ferro branco e, depois, tratado termicamente para produzir precipitações de grafite nodular.

A Figura 11.1 mostra microestruturas típicas desses quatro ferros fundidos. A Tabela 11.5 lista exemplos de composições.

LIGAS FERROSAS RAPIDAMENTE SOLIDIFICADAS

Na Seção 4.5, apresentamos a tecnologia relativamente nova dos metais amorfos. Diversas ligas ferrosas nessa categoria foram produzidas comercialmente nas duas últimas décadas. O projeto de liga para esses sistemas envolveu originalmente a busca de composições eutéticas, o que permitiu resfriamento para uma temperatura de transição vítrea em uma taxa de resfriamento prática (10^5 a 10^6 °C/s). O projeto refinado de ligas incluiu a otimização da divergência no tamanho dos átomos do solvente e do soluto. O boro, em vez de carbono, tem sido um elemento de liga importante para as ligas de ferro amorfas. As ligas de ferro–silício têm sido um exemplo importante da comercialização bem-sucedida dessa tecnologia. A ausência de contornos de grão nessas ligas faz com que elas estejam entre os materiais mais facilmente magnetizados e sejam especialmente atraentes como núcleo de transformador (veja as seções 18.4 e 20.3). As ligas ferrosas amorfas representativas aparecem na Tabela 11.6.

Além de propriedades magnéticas superiores, os metais amorfos possuem um potencial de resistência, resiliência e resistência à corrosão excepcional. Todas essas vantagens podem estar relacionadas à ausência de irregularidades microestruturais, especialmente os contornos de grão. Os métodos de solidificação rápida não produzem, em todos os casos, um produto verdadeiramente amorfo, ou não-cristalino. Apesar disso, alguns materiais ímpares e atraentes resultaram em um subproduto do desenvolvimento de metais amorfos. Um rótulo apropriado para esses novos materiais (cristalinos e não-cristalinos) é o de **ligas rapidamente solidificadas**. Embora a solidificação rápida possa não produzir um estado não-cristalino para muitas composições de liga, microestruturas de ligas cristalinas rapidamente solidificadas caracteristicamente possuem grãos finos (por exemplo, 0,5 μm em comparação com 50 μm para uma liga tradicional). Em alguns casos, tamanhos de grão menores que 0,1 μm (= 100 nm) são possíveis e apropriadamente rotulados como estruturas em escala nanométrica. Além disso, a solidificação rápida pode produzir fases metaestáveis e novas morfologias de precipitados. Propriedades de liga correspondentemente novas são um foco ativo de pesquisa e desenvolvimento.

Tabela 11.6 Algumas ligas ferrosas amorfas

Composição (% p)					
B	**Si**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**P**
20					
10	10				
28		6		6	
6			40		14

Fonte: Dados de J. J. Gilman, "Ferrous Metallic Glasses", *Metal Progress*, julho 1979.

EXEMPLO DE PROBLEMA 11.1

Para cada 100.000 átomos de um aço de baixa liga 8630, quantos átomos de cada elemento de liga principal estão presentes?

SOLUÇÃO

Pela Tabela 11.1, % p Ni = 0,55, % p Cr = 0,50, % p Mo = 0,20 e % p C = 0,30.
Para 100 g de liga, haveria 0,55 g de Ni, 0,50 g de Cr, 0,20 g de Mo e 0,30 g de C.
Se assumirmos que o restante da liga é Fe, então haveria

$$100 - (0{,}55 + 0{,}50 + 0{,}20 + 0{,}30) = 98{,}45 \text{ g Fe}.$$

O número de átomos de cada espécie (em 100 g de liga) pode ser determinado usando-se os dados do Apêndice 1:

$$N_{Fe} = \frac{98{,}45 \text{ g}}{55{,}85 \text{ g/mol}} \times 6{,}023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}$$
$$= 1{,}06 \times 10^{24} \text{ átomos.}$$

De modo semelhante,

$$N_{Ni} = \frac{0{,}55}{58{,}71} \times 6{,}023 \times 10^{23} = 5{,}64 \times 10^{21} \text{ átomos,}$$

$$N_{Cr} = \frac{0{,}50}{52{,}00} \times 6{,}023 \times 10^{23} = 5{,}79 \times 10^{21} \text{ átomos,}$$

$$N_{Mo} = \frac{0{,}20}{95{,}94} \times 6{,}023 \times 10^{23} = 1{,}26 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

e

$$N_{C} = \frac{0{,}30}{12{,}01} \times 6{,}023 \times 10^{23} = 1{,}50 \times 10^{22} \text{ átomos.}$$

Assim, em 10 g de liga, haveria

$$N_{total} = N_{Fe} + N_{Ni} + N_{Cr} + N_{Mo} + N_{C}$$
$$= 1{,}09 \times 10^{24} \text{ átomos.}$$

A fração atômica de cada elemento de liga é, então,

$$X_{Ni} = \frac{5{,}64 \times 10^{21}}{1{,}09 \times 10^{24}} = 5{,}19 \times 10^{-3},$$

$$X_{Cr} = \frac{5,79 \times 10^{21}}{1,09 \times 10^{24}} = 5,32 \times 10^{-3},$$

$$X_{Mo} = \frac{1,26 \times 10^{21}}{1,09 \times 10^{24}} = 1,16 \times 10^{-3}$$

e

$$X_{C} = \frac{1,50 \times 10^{22}}{1,09 \times 10^{24}} = 1,38 \times 10^{-2},$$

que, para uma liga com 100.000 átomos, fornece

$$N_{Ni} = 5,19 \times 10^{-3} \times 10^5 \text{ átomos} = 519 \text{ átomos},$$

$$N_{Cr} = 5,32 \times 10^{-3} \times 10^5 \text{ átomos} = 532 \text{ átomos},$$

$$N_{Mo} = 1,16 \times 10^{-3} \times 10^5 \text{ átomos} = 116 \text{ átomos}$$

e

$$N_{C} = 1,38 \times 10^{-2} \times 10^5 \text{ átomos} = 1.380 \text{ átomos}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 11.1

Para cada 100.000 átomos de um ferro fundido cinzento SAE J431 (F10009), quantos átomos de cada elemento de liga principal estão presentes? (Use composições elementares no meio dos intervalos dados na Tabela 11.5.) (Veja o Exemplo de Problema 11.1.)

11.2 Ligas não-ferrosas

Embora as ligas ferrosas sejam usadas na maioria das aplicações metálicas nos projetos atuais de engenharia, as **ligas não-ferrosas** desempenham um papel grande e indispensável em nossa tecnologia, e a lista delas é longa e complexa. Listaremos rapidamente as principais famílias de ligas não-ferrosas e seus atributos.

LIGAS DE ALUMÍNIO

As ligas de alumínio são mais conhecidas por sua baixa densidade e resistência à corrosão. A condutividade elétrica, facilidade de fabricação e aparência também são características atraentes. Devido a esses recursos, a produção mundial de alumínio praticamente dobrou entre as décadas de 1960 e 1970. Durante os anos 1980 e 1990, a demanda por alumínio e outros metais diminuiu devido à concorrência cada vez maior de cerâmicas, polímeros e compósitos. Contudo, a importância do alumínio dentro da família dos metais aumentou devido à sua baixa densidade, que também é um fator chave na popularidade crescente dos materiais não-metálicos. Por exemplo, a massa total de um novo automóvel norte-americano diminuiu 16% entre 1976 e 1986, de 1.705 kg para 1.438 kg. Em grande parte, isso foi o resultado da diminuição em 29% no uso de aços convencionais (de 941 kg para 667 kg) e o aumento de 63% no uso de ligas de alumínio (de 39 kg para 63 kg), além do aumento de 33% no uso de polímeros e compósitos (de 74 kg para 98 kg). O conteúdo total de alumínio nos automóveis norte-americanos aumentou mais 102% na década de 1990. As reservas de minério para o alumínio são grandes (representam 8% da crosta terrestre), e o alumínio pode ser facilmente reciclado. O sistema de designação de liga para as ligas de alumínio forjado é resumido na Tabela 11.7.

Uma das áreas de desenvolvimento mais ativas na metalurgia do alumínio está na série 8XXX, envolvendo Li como principal elemento de liga. As ligas de Al–Li oferecem densidade especialmente baixa, além de maior rigidez. O maior custo do Li (em comparação com o custo dos elementos de liga tradicionais) e o processamento em atmosfera controlada (devido à reatividade do lítio) são justificáveis para várias aplicações avançadas em aeronáutica.

No Capítulo 10, discutimos uma grande variedade de tratamentos térmicos para ligas. Para alguns sistemas, os tratamentos térmicos padrão recebem códigos numéricos e se tornam parte integrante das designações de liga. As designações de têmpera para ligas de alumínio na Tabela 11.8 são bons exemplos.

LIGAS DE MAGNÉSIO

As ligas de magnésio possuem densidade ainda menor que as de alumínio e, como resultado, aparecem em diversas aplicações estruturais, como projetos aeroespaciais. A densidade do magnésio de 1,74 g/cm^3 é, de fato, a menor dentre os metais estruturais comuns. Ligas de magnésio extrudadas encontraram uma grande variedade de aplicações em produtos de consumo, desde raquetes de tênis até molduras de malas. Esses componentes estruturais exibem razões resistência–densidade especialmente altas. Esse é um momento apropriado para relembrar a Figura 6.24, que indica a base para a diferença marcante no

Tabela 11.7 Sistema de designação de liga para as ligas de alumínio

Numerais	Principais elementos de liga
1XXX	Nenhum (≥ 99,00% Al)
2XXX	Cu
3XXX	Mn
4XXX	Si
5XXX	Mg
6XXX	Mg e Si
7XXX	Zn
8XXX	Outros elementos

Fonte: Dados de *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 2, 1979.

comportamento mecânico característico das ligas cfc e hc. O alumínio é um material cfc e, portanto, possui diversos sistemas de escorregamento (12), levando a uma boa ductilidade. Por outro lado, o magnésio é hc com apenas três sistemas de escorregamento e fragilidade característica.

LIGAS DE TITÂNIO

As ligas de titânio são muito usadas desde a Segunda Guerra Mundial. Antes disso, não havia um método prático para separar o titânio metálico dos óxidos reativos e nitretos. Uma vez formada, a reatividade do titânio trabalha em seu proveito. Uma camada de óxido fina e persistente se forma em sua superfície, oferecendo excelente resistência à corrosão. Essa *passivação* será discutida com detalhes no Capítulo 19. As ligas de titânio, como Al e Mg, são de densidade inferior à do ferro. Embora mais densas que as ligas de Al ou Mg, as ligas de titânio possuem a vantagem única de manter a resistência em temperaturas de serviço moderadas (por exemplo, temperaturas da fuselagem de aeronaves de alta velocidade), levando a diversas aplicações em projetos aeroespaciais. O titânio compartilha a estrutura hc do magnésio, levando a uma ductilidade tipicamente baixa. Entretanto, uma estrutura ccc de alta temperatura pode ser estabilizada em temperatura ambiente pelo acréscimo de certos elementos de liga, como o vanádio.

LIGAS DE COBRE

As ligas de cobre possuem diversas propriedades superiores. Sua excelente condutividade elétrica as torna o principal material de instalação elétrica. Sua excelente condutividade térmica leva a aplicações para radiadores e trocadores de calor. Uma resistência à corrosão superior é exibida em ambientes marinhos e outros ambientes corrosivos. A estrutura cfc contribui para sua ductilidade e conformabilidade geralmente altas. Sua coloração normalmente é usada para detalhes arquitetônicos. O uso generalizado das ligas de cobre na história tem levado a uma coleção um tanto confusa de termos descritivos. As principais famílias de ligas de cobre são listadas na Tabela 11.9, de acordo com seus principais elementos de liga. Os **latões**, em que o zinco é um soluto substitucional predominante, são as ligas de cobre mais comuns. Alguns exemplos são o bronze amarelo, naval e para cartucho. Algumas aplicações são radiadores de automóvel, moedas, invólucros de cartuchos, ins-

Tabela 11.8 Sistemas de designação de têmpera para ligas de alumínio[a]

Têmpera	Definição
F	Conforme fabricado
O	Recozido
H1	Apenas endurecido por encruamento
H2	Endurecido por encruamento e parcialmente recozido
H3	Endurecido por encruamento e estabilizado (propriedades mecânicas estabilizadas por tratamento térmico de baixa temperatura)
T1	Resfriado a partir de um processo de moldagem em temperatura elevada e naturalmente envelhecido para uma condição substancialmente estável
T2	Resfriado a partir de um processo de moldagem em temperatura elevada, trabalhado a frio e naturalmente envelhecido para uma condição substancialmente estável
T3	Tratamento térmico para solubilização, trabalhado a frio e naturalmente envelhecido para uma condição substancialmente estável
T4	Tratamento térmico para solubilização e naturalmente envelhecido para uma condição substancialmente estável
T5	Resfriado a partir de um processo de moldagem em temperatura elevada e envelhecido artificialmente
T6	Tratamento térmico para solubilização e envelhecido artificialmente
T7	Tratamento térmico para solubilização e estabilizado
T8	Tratamento térmico para solubilização, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente
T9	Tratamento térmico para solubilização, envelhecido artificialmente e trabalhado a frio
T10	Resfriado a partir de um processo de moldagem em temperatura elevada, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente

Nota: Uma listagem mais completa e descrições mais detalhadas podem ser encontradas nas páginas 24-27 de *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 2, 1979.

[a] Designação geral da liga: têmpera XXXX, onde XXXX é o número da liga da Tabela 11.7 (por exemplo, 6061-T6).

Tabela 11.9 Classificação do cobre e das ligas de cobre

Família	Elemento de liga principal	Solubilidade sólida (% at)[a]	Números SNU[b]
Cobre, ligas de alto cobre	[c]		C10000
Latões	Zn	37	C20000, C30000, C40000, C66400–C69800
Bronze fosforados	Sn	9	C50000
Bronze com alumínio	Al	19	C60600–C64200
Bronze com silício	Si	8	C64700–C66100
Níquel–cobre, níquel–prata	Ni	100	C70000

Fonte: *Metals Handbook*, 9. ed., Ohio: American Society for Metals, vol. 2, 1979.
[a] A 20 °C (68 °F).
[b] Ligas forjadas.
[c] Vários elementos com menos de 8% at de solubilidade sólida a 20 °C (68 °F).

trumentos musicais e jóias. Os **bronzes**, ligas de cobre que envolvem elementos como estanho, alumínio, silício e níquel, oferecem um alto grau de resistência à corrosão associado aos latões, mas uma resistência um tanto maior. As propriedades mecânicas das ligas de cobre se comparam com os aços em sua variabilidade. O cobre de alta pureza é um material excepcionalmente macio. A adição de 2% p de berílio, seguido por um tratamento térmico para produzir precipitados de CuBe, é suficiente para tornar a resistência à tração maior que 10^3 MPa.

LIGAS DE NÍQUEL

As ligas de níquel têm muito em comum com as ligas de cobre. Já usamos o sistema Cu–Ni como exemplo clássico da solubilidade sólida completa (Seção 4.1). *Monel* é o nome dado às ligas comerciais com razões Ni–Cu de aproximadamente 2:1 em peso. Essas ligas são bons exemplos de **endurecimento por solução**, em que as ligas são fortalecidas pela restrição da deformação plástica devida à formação de solução sólida. (Lembre-se da discussão relativa à Figura 6.25.) O níquel é mais duro que o cobre, mas o Monel é mais duro que o níquel. O efeito dos átomos do soluto sobre o movimento de discordâncias e a deformação plástica foi ilustrado na Seção 6.3. O níquel exibe excelente resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas.

Já listamos algumas das ligas de níquel com as superligas da Tabela 11.4. *Inconel* (níquel–cromo–ferro) e *Hastelloy* (níquel–molibdênio–ferro–cromo) são exemplos importantes. Bastante usadas em motores a jato e desenvolvidas durante um período de aproximadamente 70 anos, as superligas baseadas em níquel normalmente contêm precipitados com uma composição de Ni_3Al. Esse composto intermetálico tem as mesmas opções de estrutura cristalina mostradas para o Cu_3Au na Figura 4.3, com o Ni correspondendo ao Cu, e o Al, ao Au. O mais comum é o precipitado da *fase* γ' com a estrutura cristalina ordenada da Figura 4.3b. As propriedades magnéticas das diversas ligas de níquel serão abordadas no Capítulo 18.

ZINCO, CHUMBO E OUTRAS LIGAS

As ligas de zinco são mais adequadas para fundições com molde, por causa de seu ponto de fusão baixo e da ausência de reação corrosiva com cadinhos e moldes de aço. As peças e ferramentas de automóvel são aplicações estruturais típicas, embora a extensão de uso nesse setor esteja diminuindo constantemente por questão de economia de peso. Revestimentos de zinco sobre ligas ferrosas são meios importantes de proteção anticorrosão. Esse método, chamado de *galvanização*, será discutido no Capítulo 19.

As ligas de chumbo são materiais duráveis e versáteis. Os canos de chumbo instalados pelos romanos nas banheiras públicas em Bath, Inglaterra, quase 2.000 anos atrás, ainda estão em uso. As altas densidade e deformabilidade do chumbo, combinadas com um baixo ponto de fusão, aumentam sua versatilidade. As ligas de chumbo são usadas em malhas de bateria (com cálcio ou antimônio), soldas (com estanho), blindagem contra radiação e estruturas de controle acústico. A toxidade do chumbo restringe aplicações em projetos e o manuseio de suas ligas. (Pressões ambientais para identificar soldas sem chumbo são discutidas na caixa em destaque no Capítulo 20.)

Os **metais refratários** incluem molibdênio, nióbio, rênio, tântalo e tungstênio. Eles são, ainda mais que as superligas, especialmente resistentes a altas temperaturas. Contudo, sua reatividade geral com oxigênio exige que trabalhos em altas temperaturas sejam realizados em atmosfera controlada ou com revestimentos protetores.

Os **metais preciosos** incluem ouro, irídio, ósmio, paládio, platina, ródio, rutênio e prata. A excelente resistência à corrosão, combinada com diversas propriedades inerentes, justifica as muitas aplicações caras desses metais e suas ligas. Circuitos de ouro na indústria eletrônica, diversas ligas dentárias e revestimentos de platina para conversores catalíticos são alguns dos exemplos mais conhecidos.

Os compostos intermetálicos baseados em platina, como Pt_3Al, que, com o Ni_3Al, tem uma estrutura cristalina comparável à do Cu_3Au na Figura 4.3, são candidatos promissores para a próxima geração de materiais para motores a jato por causa de seus altos pontos de fusão.

Ligas ferrosas rapidamente solidificadas foram apresentadas na Seção 11.1. A pesquisa e o desenvolvimento nessa área são igualmente ativos para ligas não-ferrosas. Diversas ligas amorfas baseadas em Ni têm sido desenvolvidas por suas propriedades magnéticas superiores. Ligas de alumínio e titânio rapidamente solidificadas têm demonstrado propriedades mecânicas superiores em temperaturas elevadas. O controle dos precipitados microgranulados pela solidificação rápida é um fator importante para esses dois sistemas de liga relevantes para o setor aeroespacial. As interessantes estruturas dos quasi-cristais, disponíveis em inglês no site do livro, foram produzidas inicialmente pela solidificação rápida. Acrescentando múltiplos elementos de liga, a cinética de cristalização pode se tornar suficientemente lenta, de modo que possam ser produzidas **ligas amorfas massivas**. Essas ligas baseadas em titânio e zircônio foram produzidas em tamanhos grandes o suficiente para serem fabricadas como cabeças de taco de golfe.

PROBLEMA PRÁTICO 11.2

Uma base comum para selecionar ligas não-ferrosas é sua baixa densidade em comparação com a densidade dos aços estruturais. A densidade da liga pode ser aproximada por uma média ponderada das densidades dos elementos constituintes. Desse modo, calcule as densidades das ligas de alumínio dadas na Tabela 6.1.

11.3 Processamento de metais

A Tabela 11.10 resume algumas das principais técnicas de **processamento** para os metais. Um exemplo especialmente abrangente é dado na Figura 11.2, que resume a produção geral de aço pelo **processo de forjamento**. Embora a gama de produtos forjados seja grande, existe um histórico de processamento comum. As matérias-primas são combinadas e fundidas, levando, por fim, a uma forma fundida bruta. O material fundido é, então, ajustado para as formas do produto final. O problema em potencial com a **fundição**, ilustrado na Figura 11.3, é a presença de porosidade residual (Figura 11.4). O uso da deformação mecânica para dar forma ao produto final no processo de forjamento elimina bastante essa porosidade.

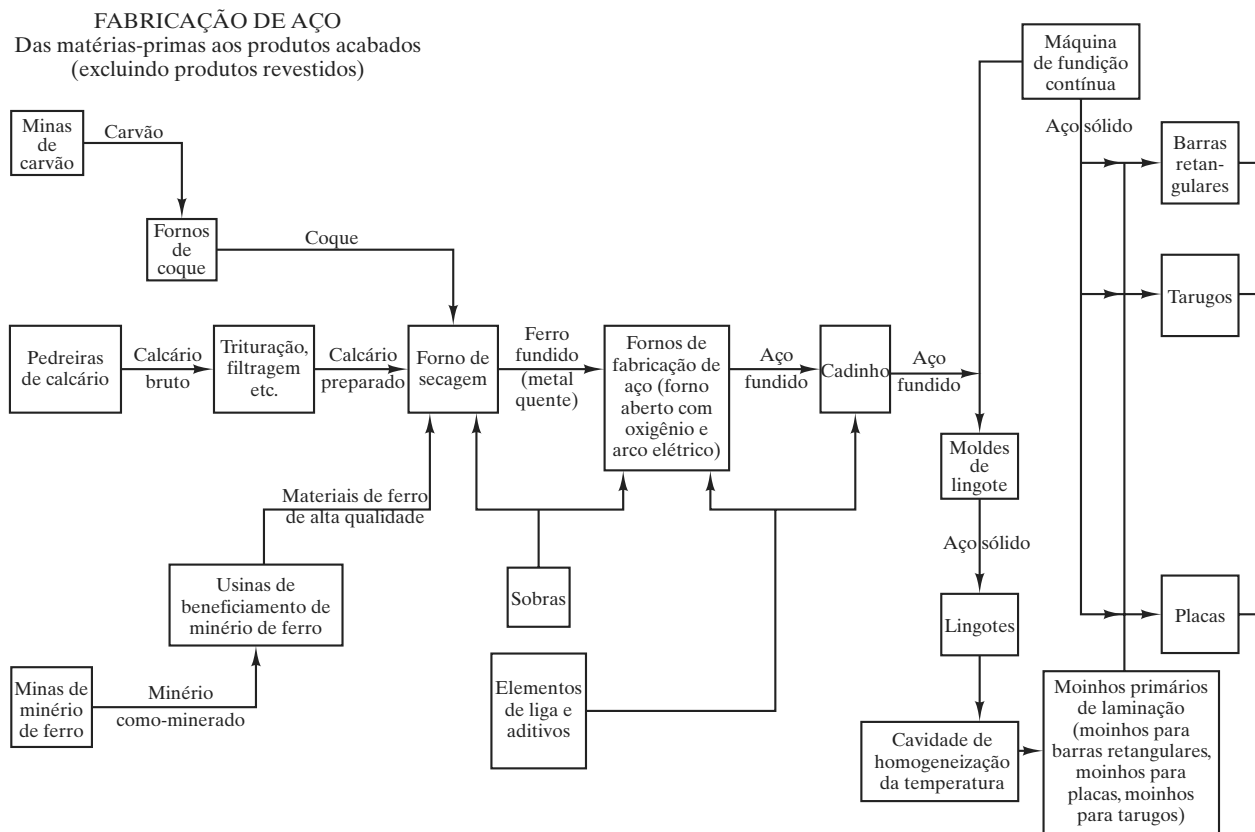



Figura 11.2 Resumo esquemático do processo de forjamento para produção de várias formas de produtos de aço. (De W.T. Lankford et al. (eds.), *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, 10. ed., Pensilvânia: United States Steel, 1985. Copyright 1985 by United States Steel Corporation.)

Tabela 11.10 Principais métodos de processamento de metais

Processamento	Junção
Laminação	Fusão
Extrusão	Brasagem
Conformação	Soldagem
Estampagem	Metalurgia do pó
Forjamento	Compressão isostática a quente
Estiramento	Conformação superplástica
Fundição	Solidificação rápida

EXEMPLO DE PROBLEMA 11.2

Ao reprojetar um automóvel para um novo modelo, 25 kg de peças de aço convencional são substituídos por ligas de alumínio com as mesmas dimensões. Calcule a economia em massa resultante para o novo modelo, aproximando as densidades da liga por aquelas para Fe e Al puros, respectivamente.

SOLUÇÃO

Pelo Apêndice 1, $\rho_{Fe} = 7{,}87 \times 10^6$ g/m³ e $\rho_{Al} = 2{,}70 \times 10^6$ g/m³. O volume das peças de aço substituídas seria

$$V = \frac{m_{Fe}}{\rho_{Fe}} = \frac{25 \text{ kg}}{7{,}87 \times 10^6 \text{ g/m}^3} \times \frac{1 \times 10^6 \text{ g}}{10^3 \text{ kg}} = 3{,}21 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

A massa das novas peças de alumínio seria

$$m_{Al} = \rho_{Al} V_{Al} = 2{,}70 \times 10^6 \text{ g/m}^3 \times 3{,}21 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times \frac{10^3 \text{ kg}}{1 \times 10^6 \text{ g}} = 8{,}65 \text{ kg}.$$

A economia em massa resultante seria, então

$$m_{Fe} - m_{Al} = 25 \text{ kg} - 8{,}65 \text{ kg} = 16{,}3 \text{ kg}.$$

O resfriamento rápido de um material fundido durante o processo de fundição também oferece exemplos de microestruturas fora do equilíbrio. A Figura 11.5 ilustra o desenvolvimento de uma **estrutura nucleada** onde gradientes de concentração ocorrem em grãos individuais. Nesse caso, a difusão no estado sólido é muito lenta para permitir que a composição do grão permaneça uniforme durante a solidificação. A **segregação** química resultante é um exemplo dos fatores cinéticos do Capítulo 10 que prevalecem sobre a capacidade de manter o equilíbrio do Capítulo 9. Uma conseqüência indesejável da estrutura nucleada é a fusão preferencial da região de contorno de grão no reaquecimento, levando a uma perda repentina da integridade mecânica. A nucleação pode ser eliminada pela homogeneização

Alça de manuseio
Conjunto de modelos
Alimentador
Suporte
Alimentador para a cera
Modelo de cera (1 de 4)
Frasco
Câmara de vazamento
Gesso do molde
Cera fixando o molde à base
Peça (1 de 4)
Cabeça de entrada (a ser removida)

(a) Modelo para o alimentador de cera

(b) Conjunto de modelos (modelos de cera presos ao alimentador de cera)

(c) Conjunto de modelos em um frasco preenchido com gesso (o revestimento do conjunto de modelos com gesso é necessário para metais com temperaturas de fusão acima de 2000 °F.)

(d) Molde após enchimento

(e) Material solidificado após o molde ter sido removido

(f) Uma das quatro peças após a retirada do alimentador

Figura 11.3 Esquema da fundição de uma forma de liga metálica pelo processo de *moldagem por revestimento*. (De *Metals Handbook*, 8. ed., *Forging and Casting*, Ohio: American Society for Metals, vol. 5, 1970.)

dos grãos em um tratamento térmico subseqüente em uma temperatura abaixo da linha solidus (tracejada) inferior da Figura 11.5. Outro exemplo de microestrutura fora do equilíbrio para a fundição é a **estrutura dendrítica** de uma liga de chumbo–estanho (20 Pb – 80 Sn) na Figura 11.6. Nesse caso, o crescimento da estrutura celular de uma segunda fase é acompanhada por ramos laterais. Na base das 'árvores' dendríticas da Figura 11.6, é formada a microestrutura eutética para o sistema chumbo–estanho. Em geral, o crescimento dendrítico é importante porque pode levar a defeitos de fundição como porosidade e contração.

Projetos estruturais complexos geralmente não são fabricados em um processo de etapa única. Em vez disso, formas relativamente simples, produzidas por processos de forjamento ou fundição, são unidas. A tecnologia de junção é um campo muito amplo por si só. Nosso exemplo mais comum é a **fusão**, em que as partes de metal são parcialmente fundidas nas vizinhanças da junção (Figura 11.7). A fusão constantemente envolve uma haste de soldagem metálica, que também é fundida. Na **brasagem**, o metal de soldagem é fundido, mas as partes que estão sendo unidas podem não se fundir. A ligação

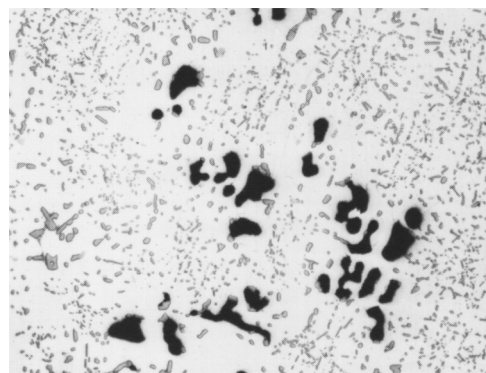



Figura 11.4 Microestrutura de uma liga fundida (alumínio 354-T4), 50x. Os pontos pretos são poros e as partículas cinzas são uma fase rica em silício. (De *Metals Handbook*, 9. ed., *Metallography and Microstructures*, Ohio: American Society for Metals, vol. 9, 1985.)

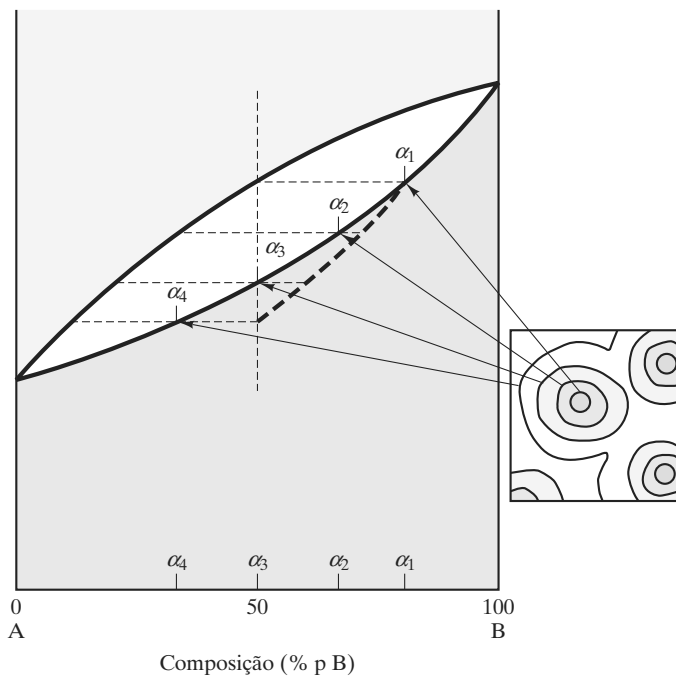



Figura 11.5 Ilustração esquemática do desenvolvimento de uma estrutura nucleada na solidificação fora de equilíbrio de uma liga 50:50 em um sistema que apresenta solubilidade sólida completa. (Esse caso pode ser comparado com a solidificação em equilíbrio mostrada na Figura 9.33.) Durante o resfriamento rápido associado à fundição, a curva liquidus não é afetada dada a rápida difusão no estado líquido, mas a difusão no estado sólido pode ser muito lenta para manter as composições dos grãos uniformes durante o resfriamento. Como resultado, a curva solidus é deslocada para baixo, conforme indicado pela linha tracejada.

Figura 11.6 Exemplo de uma estrutura dendrítica tipo árvore em uma liga 20 Pb–80 Sn. Uma microestrutura eutética é vista na base dos dendritos. (De *Metals Handbook*, 9. ed., *Casting*, Ohio: ASM International, vol. 15, 1988.)

normalmente é formada pela difusão no estado sólido desse metal de soldagem para as partes unidas. Na **soldagem**, nem a fusão nem a difusão no estado sólido são exigidas. A junção normalmente é produzida pela adesão do metal de soldagem fundido com a superfície de cada peça de metal.

A Figura 11.8 mostra uma alternativa no estado sólido às técnicas de processamento mais convencionais. A **metalurgia do pó** envolve a ligação no estado sólido de um pó fino, que forma um material policristalino. Cada grão no pó original corresponde aproximadamente a um grão na microestrutura policristalina final. A difusão suficiente no estado sólido pode levar a um produto totalmente denso, mas alguma porosidade residual é comum. Essa técnica de processamento é vantajosa para ligas de alto ponto de fusão e peças de formas complicadas. A discussão sobre sinterização de cerâmicas na Seção 10.6 também é relevante aqui. Um avanço no campo da metalurgia do pó é a técnica de **compressão isostática a quente** (HIP), mostrada na Figura 11.9,

Figura 11.7 Esquema do processo de junção por fusão. Especificamente, mostramos a soldagem com *arco metálico blindado*. (De *Metals Handbook*, 8. ed., *Welding and Brazing*, Ohio: American Society for Metals, vol. 6, 1971.)

em que uma pressão uniforme é aplicada à peça usando um gás inerte em alta temperatura. A **conformação superplástica** foi introduzida na Figura 1.4 como uma técnica econômica desenvolvida para a geração de formas complexas. Esse processo, ilustrado na Figura 11.10,

4,240
1,000
0,300
diâmetro de 1,440
0,190 0,960
(a) Compactado verde

Sapata de enchimento
Pó solto
Célula da matriz
Haste central
(b) Cavidade da matriz preenchida com pó

Punção interna superior
Punção externa superior
(c) Pó nivelado na cavidade

Punção externa inferior
Punção estacionária inferior
Punção intermediária inferior
(d) Pó forçado para a cavidade da punção superior

Haste central
(e) Compactado pressionado

Compactado verde
(f) Peça compactada ejetada

Figura 11.8 Ilustração esquemática da metalurgia do pó. O compactado verde, ou não-queimado, é subseqüentemente aquecido a uma temperatura alta o bastante para produzir uma peça forte pela difusão no estado sólido entre as partículas de pó adjacentes. (De *Metals Handbook*, 8. ed., *Forming,* Ohio: American Society for Metals, vol. 4, 1969.)

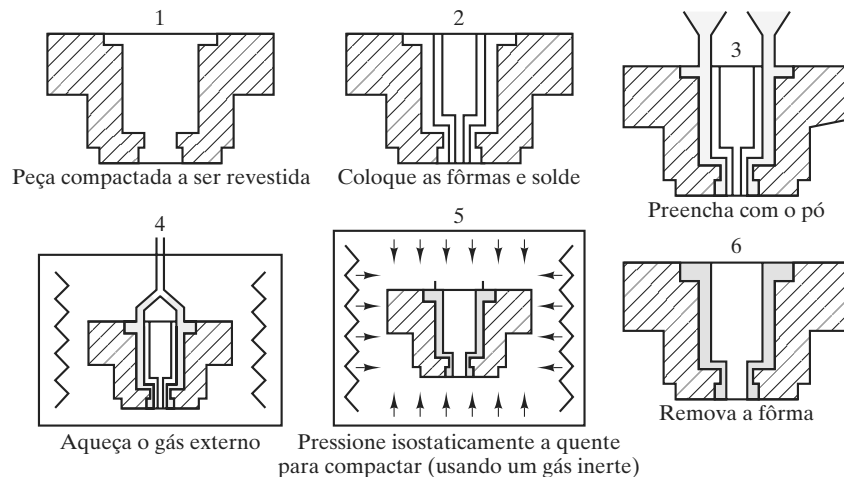



Figura 11.9 Compressão isostática a quente (HIP) de um revestimento protetivo para uma peça de forma complexa (De *Advanced Materials and Processes*, janeiro 1987.)

está bastante associado à deformação por fluência. Certas ligas microgranuladas podem exibir alongamentos de vários milhares por cento, possibilitando as formas de produto na Figura 1.4. A Figura 11.10 ilustra uma seqüência típica de etapas de fabricação. A solidificação rápida de ligas foi discutida anteriormente neste capítulo, com o desenvolvimento recente de metais amorfos e uma série de novas microestruturas cristalinas. Várias técnicas de solidificação rápida são ilustradas na Figura 11.11. Os quasi-cristais apresentados no site do livro foram produzidos originalmente como um subproduto de pesquisa sobre solidificação rápida.

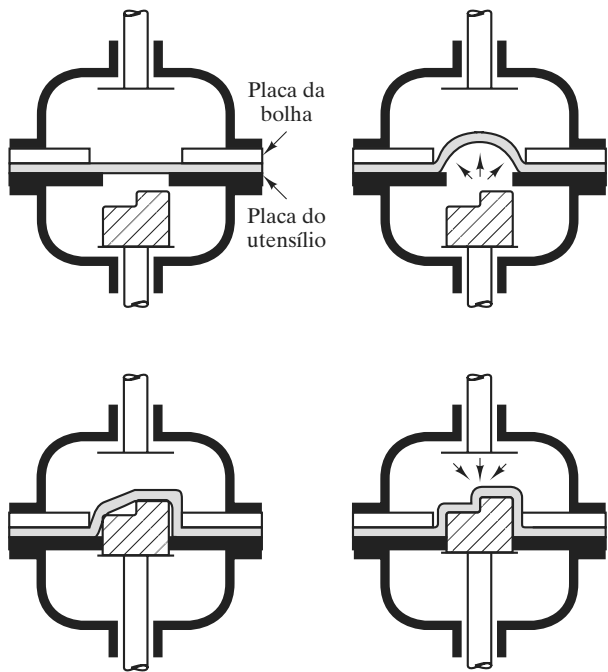



Figura 11.10 A conformação superplástica permite que peças profundas sejam formadas com uma espessura de parede relativamente uniforme. Uma pressão de ar modesta (até 10 atmosferas) forma uma 'bolha' aquecida a partir de uma chapa de metal, que depois se encaixa em uma fôrma de metal pressionada através do plano da chapa original. (De Superform USA, Inc.)

Técnicas de esfriamento	
	Remoção de calor por condução: resfriamento por imersão em líquido, fundição por fluxo planar, resfriamento por rolete duplo, esfriamento por injeção, deposição por jato de plasma. Coeficiente de transferência de calor, h, = 0,1 – 100 kW/m^{2}K.
	Remoção de calor por convecção: diversas formas de atomizadores de gás e água, atomizadores unidirecionais e centrífugos, processo de copo rotativo, jato de plasma. h = 0,1 – 100 kW/m^{2}K.
	Remoção de calor por irradiação: processo eletro-hidrodinâmico, processo de plasma em baixa pressão. h = 10 W/m^{2}K.
	Técnicas de energia direcional concentrada: lasers para remoção de calor por condução (pulsado e contínuo), feixe de elétrons. h → ∞.

Técnicas de sub-resfriamento	
Gotas de metal líquido; Emulsão	Emulsão de gotas
Líquido; Sólido	Zona mole em equilíbrio
Líquido levitado; Bobinas de aquecimento e levitação	Levitação (jato de gás ou corrente de indução)
Líquido; Vidro	Fluxo nucleante
P; Líquido	Aplicação rápida de pressão

Figura 11.11 Resumo esquemático de diversas técnicas para a solidificação rápida das ligas metálicas. (De *Metals Progress*, maio 1986.)

A Tabela 11.11 resume algumas regras práticas sobre os efeitos do processamento de metais nos parâmetros de projeto. Os metais exibem uma faixa especialmente grande de comportamento em função do processamento. Assim como quaisquer generalizações, temos de estar alertas às exceções. Além dos tópicos de processamento fundamentais discutidos nesta seção, a Tabela 11.11 refere-se a questões de desenvolvimento microestrutural e tratamento térmico, discutidas nos capítulos 9 e 10. Um exemplo específico é dado na Figura 11.12, que mostra como resistência, dureza e ductilidade variam com a composição da liga no sistema Cu–Ni. De modo semelhante, a Figura 11.13 mostra como essas propriedades mecânicas variam com a história mecânica para determinada liga, neste caso, o latão. Variações na composição da liga e na história termomecânica permitem um ajuste considerável dos parâmetros de projeto estruturais.

Tabela 11.11 Alguns efeitos gerais do processamento sobre as propriedades dos metais

Fortalecimento por	**Fragilização por**
Trabalho a frio	Porosidade (produzida pela fundição, soldagem ou metalurgia do pó)
Liga (por exemplo, endurecimento por solução)	Recozimento
Transformações de fase (por exemplo, martensítica)	Trabalho a quente
	Zona afetada termicamente (soldagem)
	Transformações de fase (por exemplo, martensita revenida)

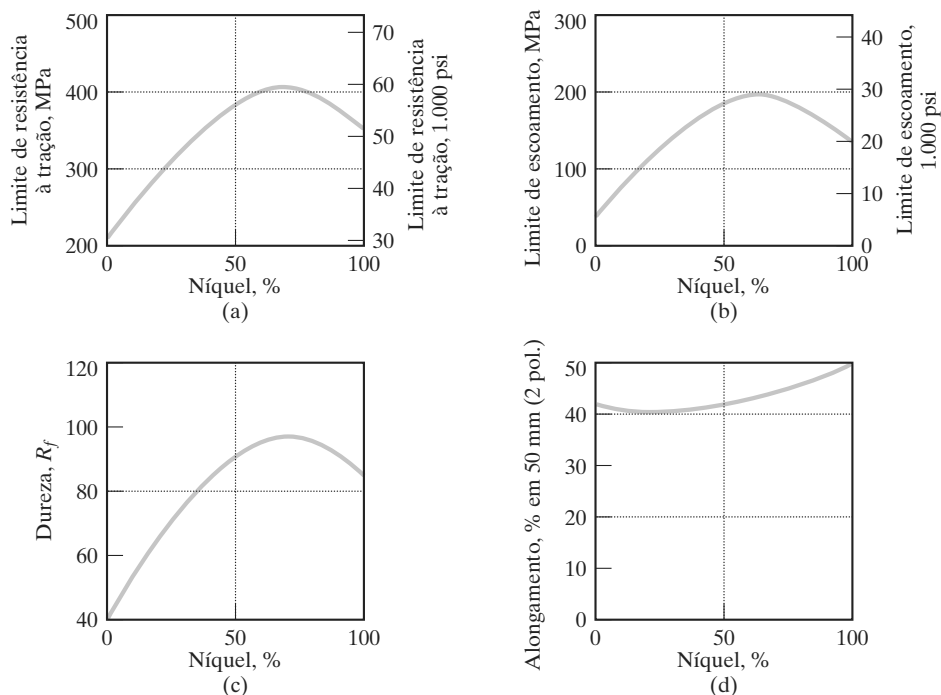



Figura 11.12 Variação das propriedades mecânicas das ligas de cobre–níquel com a composição. Lembre-se de que cobre e níquel formam um diagrama de fases com solubilidade sólida completa (Figura 9.9). (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4. ed., Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., 1980.)

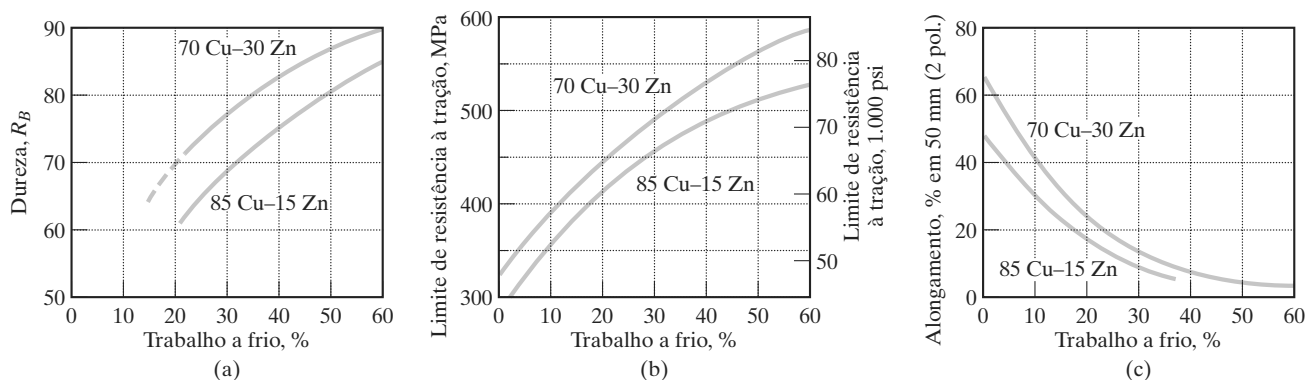
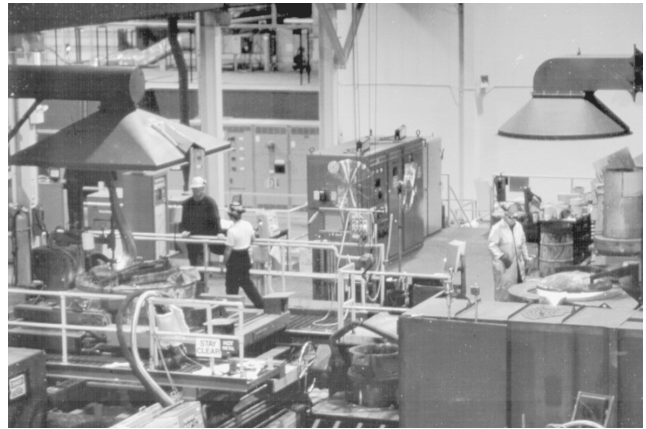



Figura 11.13 Variação das propriedades mecânicas de duas ligas de latão com o grau de trabalho a frio. (De L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4. ed., Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co.,1980.)

O MUNDO DOS MATERIAIS

A fundição do futuro

Durante as duas últimas décadas, mais de 2.000 fundições nos Estados Unidos foram fechadas. Essas decisões econômicas difíceis normalmente têm sido baseadas na saúde ambiental cada vez mais escassa e em leis de segurança. Preocupações com o impacto econômico em potencial de uma tendência contínua desse tipo têm levado ao Casting Emissions Reduction Program (CERP) um esforço colaborativo entre governo e setor privado, localizado em McClellan (perto de Sacramento), Califórnia. A CERP Foundry of the Future é uma instalação de 5.600 metros quadrados que pode produzir peças fundidas de alumínio e ferro cinzento tão grandes quanto blocos de motor. A missão do CERP é ajudar o setor de fundição de metal a permanecer competitivo com as fundições internacionais, atendendo aos padrões federais de poluição do ar. O objetivo geral é manter empregos na manufatura, contribuindo para um ambiente limpo. Um objetivo específico é ajudar a reduzir as emissões do setor de fundição, que emprega mais de 200.000 funcionários somente nos Estados Unidos.

A fundição do CERP produz peças fundidas de alta qualidade, usando tecnologias ambientalmente sadias e novos materiais. O equipamento de fundição dentro da Foundry of the Future representa o que há de mais moderno, melhorado com ventilação especializada e sistemas de monitoração para capturar emissões para o ar. A colaboração com o projeto American Industry/Government Emission Research (AIGER) envolve a pesquisa em tecnologias de medição de emissão para fontes estacionárias (por exemplo, fundição) e móveis (por exemplo, automóvel). As informações resultantes e dados de pesquisa são compartilhados com o setor de fundição em geral. O CERP é operado sob contrato pela Technikon, LLC, e gerenciado pelo Industrial Ecology Center (IEC) do Exército dos Estados Unidos.

[Cortesia do Casting Emissions Reduction Program (CERP).]

P EXEMPLO DE PROBLEMA 11.3

Uma liga de cobre–níquel é necessária para determinada aplicação estrutural. A liga precisa ter um limite de resistência à tração maior que 400 MPa e uma ductilidade menor que 45% (em 50 mm). Qual é o intervalo de composição permissível da liga?

SOLUÇÃO

Usando a Figura 11.12, podemos determinar uma 'janela' correspondente aos intervalos das propriedades indicados:

$$\text{Limite de resistência à tração} > 400 \text{ MPa} : 59 < \%\text{Ni} < 79$$

e

$$\text{Alongamento} < 45\% \quad : 0 < \%\text{Ni} < 79,$$

dando uma janela líquida de

$$\text{intervalo permissível da liga} \quad : 59 < \%\text{Ni} < 79.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 11.4

Uma barra de latão 70 Cu–30 Zn recozido (10 mm de diâmetro) é estirada a frio através de uma matriz com um diâmetro de 8 mm. Qual é **(a)** o limite de resistência à tração e **(b)** a ductilidade da barra resultante?

SOLUÇÃO

Os resultados estão disponíveis na Figura 11.13, uma vez que a porcentagem do trabalho a frio é determinada. Essa porcentagem é dada por

$$\%\text{trabalho a frio} = \frac{\text{área inicial} - \text{área final}}{\text{área inicial}} \times 100\%.$$

Para determinado histórico de processamento,

$$\%\text{ trabalho a frio} = \frac{\pi/4(10\text{ mm})^2 - \pi/4(8\text{ mm})^2}{\pi/4(10\text{ mm})^2} \times 100\%$$

$$= 36\%.$$

Pela Figura 11.13, vemos que **(a)** limite de resistência à tração = 520 MPa e **(b)** ductilidade (alongamento) = 9%.

P PROBLEMA PRÁTICO 11.3

(a) No Exemplo de Problema 11.3, determinamos o intervalo de composições da liga de cobre–níquel que atendem aos requisitos estruturais para resistência e ductilidade. Faça uma determinação semelhante para as seguintes especificações: dureza maior que 80 R_F e ductilidade menor que 45%. **(b)** Para o intervalo de composições da liga de cobre–níquel determinada na parte (a), qual liga específica seria preferida com base no custo, dado que o custo do cobre é aproximadamente $ 5,00/kg, e o custo do níquel é $ 21,00/kg?

PROBLEMA PRÁTICO 11.4

No Exemplo de Problema 11.4, calculamos o limite de resistência à tração e ductilidade para uma barra trabalhada a frio de latão 70 Cu–30 Zn. **(a)** Que aumento percentual esse limite de resistência à tração representa em comparação com o da barra recozida? **(b)** Que diminuição percentual essa ductilidade representa em comparação com a da barra recozida?

RESUMO

Os metais desempenham um papel importante em projetos de engenharia, especialmente como elementos estruturais. Mais de 90% em peso dos materiais usados para engenharia são baseados em ferro, ou ligas ferrosas, que incluem os aços (contendo 0,05 a 2,0% p C) e os ferros fundidos (com 2,0 a 4,5% p C). A maioria dos aços envolve um mínimo de elementos de liga para manter custos moderados. Estes são aços carbono comum ou de baixa liga (< 5% p total de elementos que não o carbono). Um cuidado especial na seleção e processamento da liga pode resultar em aços ARBL. Para especificações de projetos exigentes, são necessários aços de alta liga (> 5% p total de elementos que não o carbono). A adição de cromo produz aços inoxidáveis com resistência à corrosão. A adição de elementos como o tungstênio leva a ligas de alta dureza, usadas como aços ferramenta. Superligas incluem muitos aços inoxidáveis que combinam resistência à corrosão com alta resistência em temperaturas elevadas. Os ferros fundidos exibem uma grande variedade de comportamentos, dependendo da composição e do histórico de processamento. Ferros branco e cinzento normalmente são frágeis, enquanto ferros dúcteis e maleáveis são caracteristicamente dúcteis.

Ligas não-ferrosas incluem uma grande variedade de materiais com atributos individuais. Ligas de alumínio, magnésio e titânio têm grande uso como membros estruturais leves. Ligas de cobre e níquel são especialmente atraentes para resistência química e à temperatura, e aplicações elétricas e magnéticas. Outras ligas não-ferrosas importantes são as ligas de zinco e chumbo e os metais refratários e preciosos.

Muitas aplicações em projetos de engenharia dependem do processamento do material. Muitas ligas metálicas comuns são produzidas no processo de forjamento, em que uma forma de fundição simples é trabalhada mecanicamente para gerar uma forma final. Outras ligas são produzidas diretamente por fundição. Formas estruturais mais complexas dependem de técnicas de junção como a soldagem. Uma alternativa aos processos de forjamento e fundição é a técnica inteiramente em estado sólido da metalurgia do pó. As técnicas contemporâneas de formação de metal incluem compressão isostática a quente, conformação superplástica e solidificação rápida.

PRINCIPAIS TERMOS

aço (256)
aço carbono (257)
aço de alta liga (257)
aço de baixa liga (257)
aço de alta resistência e baixa liga (257)
aço ferramenta (259)
aço inoxidável austenítico (257)
aço inoxidável com endurecimento por precipitação (259)
aço inoxidável ferrítico (257)
aço inoxidável martensítico (259)
brasagem (269)
bronze (266)
compressão isostática a quente (HIP) (270)
conformação superplástica (270)
endurecimento por solução (266)
estrutura dendrítica (269)
estrutura nucleada (268)
ferro branco (261)
ferro cinzento (261)
ferro dúctil (261)
ferro fundido (261)
ferro maleável (261)
fundição (268)
fusão (269)
latão (265)
liga amorfa massiva (268)
liga ferrosa (256)
liga forjada (261)
liga não-ferrosa (264)
liga rapidamente solidificada (263)
metal precioso (266)
metal refratário (266)
metalurgia do pó (270)
processamento (268)
processo de forjamento (268)
segregação (268)
soldagem (270)
superliga (259)

REFERÊNCIAS

Ashby, MF; Jones, Drh. *Engineering Materials 1: An Introduction to Their Properties and Applications*, 2. ed. Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1996.

Ashby, MF; Jones, Drh. *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design,* 2. ed. Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1998.

Davis, Jr (ed.). *Metals Handbook*, Desk Ed., 2. ed. Ohio: ASM International, 1998. Resumo em um volume da extensa série *Metals Handbook*.

ASM Handbook, vols. 1 (*Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*) e 2 (*Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Metals*), Ohio: ASM International, 1990 e 1991.

PROBLEMAS

11.1 • Ligas ferrosas

11.1. **(a)** Estime a densidade do aço carbono 1040 como a média ponderada das densidades dos elementos constituintes. **(b)** A densidade do aço 1040 corresponde a que porcentagem da densidade do Fe puro?

11.2. Repita o Problema 11.1 para o aço inoxidável tipo 304 na Tabela 6.1.

11.3. Use a média ponderada das densidades dos elementos constituintes para estimar a densidade do aço ferramenta T1 na Tabela 11.3.

11.4. Use a média ponderada das densidades dos elementos constituintes para estimar a densidade do Incoloy 903 na Tabela 11.4.

11.5. Estime a densidade da liga amorfa 80 Fe–20 B na Tabela 11.6 como uma média ponderada das densidades dos elementos constituintes. Além disso, reduza a densidade global calculada em 1% para levar em consideração a natureza não-cristalina da estrutura (Seção 4.5).

11.6. Repita o Problema 11.5 para a liga amorfa 80 Fe–10 B–10 Si na Tabela 11.6.

11.2 • Ligas não-ferrosas

11.7. Uma liga Al–Li protótipo está sendo considerada para substituição de uma liga 7075 em uma aeronave comercial. As composições são comparadas na tabela a seguir. **(a)** Considerando que o mesmo volume de material seja usado, que redução percentual na densidade ocorreria por essa substituição de material? **(b)** Se uma massa total de 75.000 kg de liga 7075 é atualmente usada na aeronave, que redução de massa líquida resultaria da substituição pela liga Al–Li?

	Principais elementos de liga (% p)					
Liga	**Li**	**Zn**	**Cu**	**Mg**	**Cr**	**Zr**
Al–Li	2,0		3,0			0,12
7075		5,6	1,6	2,5	0,23	

11.8. Estime as densidades de liga para **(a)** as ligas de magnésio da Tabela 6.1 e **(b)** as ligas de titânio da Tabela 6.1.

11.9. Entre 1975 e 1985, o volume de todo o ferro e aço em determinado modelo de automóvel diminuiu de 0,162 m^3 para 0,116 m^3. No mesmo espaço de tempo, o volume de todas as ligas de alumínio aumentou de 0,012 m^3 para 0,023 m^3. Usando as densidades do Fe e Al puros, estime a redução em massa resultante dessa tendência na substituição de materiais.

11.10. Para um projeto de automóvel equivalente ao modelo descrito no Problema 11.9, o volume de todo o ferro e aço é reduzido ainda mais para 0,082 m^3 por volta do ano 2000. No mesmo espaço de tempo, o volume total das ligas de alumínio aumenta para 0,034 m^3. Estime a redução em massa (em comparação com 1975) resultante dessa substituição de materiais.

11.11. Estime a densidade da liga de cobalto–cromo usada para as juntas artificiais de quadril como uma média ponderada das densidades dos elementos constituintes: 50% p Co, 20% p Cr, 15% p W e 15% p Ni.

11.12. Considere o componente de quadril artificial feito da liga de cobalto–cromo do Problema 11.11 com um volume de 160×10^{-6} m^3. Que economia de massa resultaria da substituição de uma liga Ti–6 Al–4 V com a mesma forma do componente e, conseqüentemente, o mesmo volume?

11.3 • Processamento de metais

No início do texto, estabelecemos uma política de evitar deveres de casa subjetivos. As perguntas sobre processamento de materiais rapidamente se transformam em subjetivas. Como resultado, a Seção 11.3 contém apenas alguns problemas que podem ser mantidos no estilo objetivo usado nos capítulos anteriores.

11.13. Uma barra de 85 Cu–15 Zn recozido (diâmetro de 12 mm) é estirada a frio através de uma matriz com um diâmetro de 10 mm. Quais são **(a)** o limite de resistência à tração e **(b)** a ductilidade da barra resultante?

11.14. Para a barra analisada no Problema 11.13, **(a)** que porcentagem o limite de resistência à tração representa em comparação com o da barra recozida, e **(b)** que diminuição percentual a ductilidade representa em comparação com a da barra recozida?

P **11.15.** Você recebe um fio com 2 mm de diâmetro de latão 85 Cu–15 Zn. Ele precisa ser reduzido para um diâmetro de 1 mm. O produto final precisa atender às especificações de limite de resistência à tração maior que 375 MPa e uma ductilidade maior que 20%. Descreva um histórico de processamento para fornecer esse resultado.

P **11.16.** Como sua resposta ao Problema 11.15 mudaria se um fio de latão 70 Cu–30 Zn fosse usado no lugar do material 85 Cu–15 Zn?

Capítulo 12 Cerâmicas e vidros

As cerâmicas tradicionalmente têm sido usadas em aplicações de engenharia de alta temperatura. Para a arquitetura interior de fornos, o carbeto de silício fornece boa estabilidade dimensional em temperaturas de até 1.650 °C, com alta resistência a choque térmico e corrosão e uma baixa densidade. (Cortesia da Bolt Technical Ceramics.)

Cerâmicas e vidros representam alguns dos materiais mais antigos e mais ambientalmente duráveis para a engenharia. Eles também representam alguns dos materiais mais avançados, sendo desenvolvidos para as indústrias aeroespacial e eletrônica. Neste capítulo, dividimos essa coleção altamente diversificada de materiais de engenharia em três categorias principais. **Cerâmicas cristalinas** incluem os silicatos tradicionais e os muitos compostos óxidos e não-óxidos bastante usados em tecnologias tradicionais e avançadas. *Vidros* são sólidos não-cristalinos com composições comparáveis às cerâmicas cristalinas. A ausência de cristalinidade, que resulta de técnicas de processamento específicas, fornece um conjunto exclusivo de propriedades mecânicas e ópticas. Quimicamente, os vidros são subdivididos convenientemente em silicatos e não-silicatos. *Vitrocerâmicas*, a terceira categoria, são outro tipo de cerâmicas cristalinas formadas inicialmente como vidros e, depois, cristalizadas de uma maneira cuidadosamente controlada. Esse processo de cristalização será discutido com algum detalhe. Composições um tanto específicas prestam-se a essa técnica, e o sistema Li_2–Al_2O_3–SiO_2 é o exemplo comercial mais importante.

Assim como a discussão dos metais no Capítulo 11, o tratamento das cerâmicas neste capítulo se baseia nos conceitos estabelecidos na Parte I. A grande variedade de estruturas cristalinas das cerâmicas foi ilustrada no Capítulo 3. Os defeitos pontuais nessas estruturas (Capítulo 4) foram identificados como a base do transporte difusional no Capítulo 5. A natureza frágil característica das cerâmicas, discutida no Capítulo 6, deve-se às suas estruturas de discordâncias complexas, apresentadas no Capítulo 4. O comportamento térmico do Capítulo 7 foi especialmente importante para as cerâmicas, que normalmente são usadas em temperaturas elevadas, e foi um foco especial da questão de falha por choque térmico no Capítulo 8. Assim como os metais, equilíbrio de fase (Capítulo 9) e cinética (Capítulo 10) desempenham papéis importantes no processamento ideal dos materiais cerâmicos.

Da mesma forma que os metais, o processamento das cerâmicas e vidros pode afetar profundamente seu desempenho como materiais estruturais. Os métodos tradicionais de processamento de cerâmica incluem fusão e fundição por suspensão, sinterização e prensagem a quente. Métodos tradicionais de formação de vidro, às vezes, são seguidos por desvitrificação controlada para produzir vitrocerâmicas. Métodos de processamento mais recentes incluem técnicas de sol-gel e biomiméticas e síntese autopropagante em altas temperaturas (SHS).

12.1 Cerâmicas – materiais cristalinos

É apropriado começar nossa discussão sobre cerâmicas cristalinas examinando os **silicatos** à base de SiO_2. Como silício e oxigênio juntos são responsáveis por aproximadamente 75% dos elementos na crosta da Terra (Figura 12.1), esses materiais são abundantes e baratos. Muitas das cerâmicas tradicio-

nais que usamos estão nessa categoria. Uma das melhores ferramentas para caracterizar as antigas civilizações é a *louça*, argila queimada que tem sido um produto comercial desde aproximadamente 4.000 a.C. A louça é uma parte da categoria das cerâmicas conhecida como **louças brancas**, que são cerâmicas queimadas comerciais com uma microestrutura normalmente branca e com grãos finos. Um exemplo bem conhecido é a porcelana translúcida da qual a china fina é composta. Além das louças brancas, a **argila** é a base dos *produtos estruturais de argila*, como tijolos, telhas e canos de esgoto. A gama de cerâmicas de silicato reflete a diversidade dos minerais de silicatos que, normalmente, estão disponíveis a fábricas de manufatura locais. A Tabela 12.1 resume as composições gerais de alguns exemplos comuns. Essa listagem inclui refratários baseados na argila queimada. **Refratários** são materiais estruturais resistentes à alta temperatura, que desempenham papéis fundamentais na indústria (por exemplo, no processo de fabricação do aço). Cerca de 40% da produção da indústria de refratários consiste de silicatos baseados em argila. A Tabela 12.1 também contém uma lista representativa da indústria do cimento. O exemplo é o cimento portland, uma mistura complexa que pode ser descrita, em geral, como um aluminossilicato de cálcio.

A Tabela 12.2 lista diversos exemplos de **cerâmicas de óxidos de não-silicatos**, que incluem alguns materiais tradicionais como magnésia (MgO), um refratário bastante usado na indústria do aço. Em geral, porém, essa tabela inclui muitos dos materiais cerâmicos mais avançados. **Óxidos puros** são compostos com níveis de impureza às vezes menores que 1% p e, em alguns casos, níveis de impureza na faixa de ppm. O custo da separação química e subseqüente processamento desses materiais é um nítido contraste com a economia das cerâmicas de silicato fabricadas de materiais localmente disponíveis e geralmente impuros. Esses materiais têm muitas aplicações em áreas como a indústria eletrônica, onde existem especificações rigorosas. No entanto, muitos dos produtos na Tabela 12.2 com um óxido predominante podem conter a adição de apreciáveis proporções de óxidos e impurezas. Na Tabela 12.2, UO_2 é nosso melhor exemplo de uma **cerâmica nuclear**. Esse composto contém urânio radiativo e é largamente usado como combustível para reator. A **zircônia parcialmente estabilizada** (ZrO_2) (PSZ) é uma candidata importante a aplicações estruturais avançadas, incluindo muitas executadas tradicionalmente por metais. Uma chave para o potencial de substituição dos metais é o mecanismo de aumento de tenacidade à fratura por transformação, que foi discutido na Seção 8.2. **Cerâmicas eletrônicas**, como o $BaTiO_3$, e **magnéticas**, como a $NiFe_2O_4$ (ferrita de níquel), representam a maior parte do mercado de cerâmica industrial; elas serão discutidas nos capítulos 15 e 18, respectivamente.

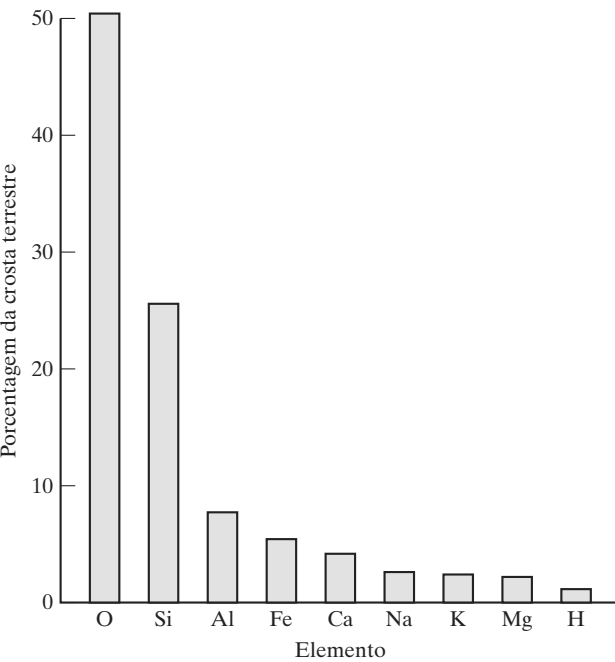



Figura 12.1 A abundância relativa de elementos na crosta terrestre ilustra a disponibilidade dos minerais cerâmicos, especialmente os silicatos.

Tabela 12.1 Composições[a] de algumas cerâmicas de silicatos

	Composição (% p)					
Cerâmica	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**K_2O**	**MgO**	**CaO**	**Outros**
Refratário de sílica	96					4
Refratário de argila	50–70	45–25				5
Refratário de mulita	28	72				–
Porcelana elétrica	61	32	6			1
Porcelana esteatita	64	5		30		1
Cimento portland	25	9			64	2

[a] Estas são composições aproximadas, indicando os componentes principais. Os níveis de impureza podem variar significativamente de um produto para outro.

Tabela 12.2 Algumas cerâmicas de óxidos de não-silicatos

Composição principal[a]	Nomes comuns de produto
Al_2O_3	Alumina, refratário de alumina
MgO	Magnésia, refratário de magnésia, refratário de magnesita, refratário de periclásio
$MgAl_2O_4$ (= $MgO \cdot Al_2O_3$)	Espinélio
BeO	Berília
ThO_2	Tória
UO_2	Dióxido de urânio
ZrO_2(estabilizada[b] com CaO)	Zircônia estabilizada (ou parcialmente estabilizada)
$BaTiO_3$	Titanato de bário
$NiFe_2O_4$	Ferrita de níquel

[a] Alguns produtos, como os refratários industriais, podem ter vários acréscimos percentuais em peso de óxidos e impurezas.

[b] O ZrO_2 puro sofre uma transformação de fase em 1.000 °C onde a mudança de estrutura cristalina produz uma variação catastrófica no volume. O material é literalmente reduzido a pó. A adição de 10% p CaO produz uma estrutura cristalina cúbica estável até o ponto de fusão (~ 2.500 °C), tornando a zircônia 'estabilizada' um refratário altamente útil. A Figura 9.30 ilustrou esse ponto com o diagrama de fases do CaO–ZrO_2. Adições menores de CaO podem produzir uma microestrutura bifásica, com a zircônia cúbica sendo uma das fases. Essa zircônia 'parcialmente estabilizada' possui propriedades mecânicas ainda superiores, conforme discutimos na Seção 8.2.

O MUNDO DOS MATERIAIS

Hidroxiapatita – A cerâmica do próprio corpo

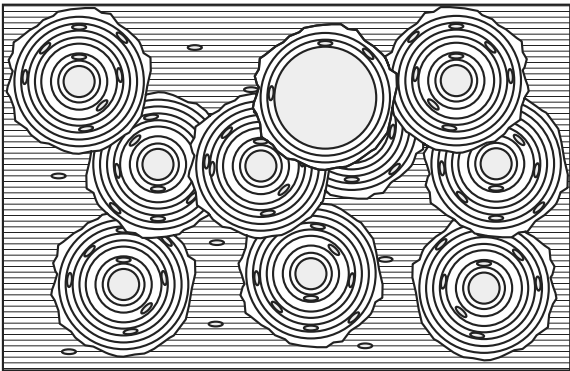
Enquanto discutimos materiais cerâmicos produzidos por engenheiros para diversas aplicações estruturais, também podemos olhar para dentro e focalizar o material cerâmico 'desenvolvido' pelo corpo para desempenhar um papel fundamental em nossa estrutura esquelética. A hidroxiapatita (HA), cuja fórmula química é $Ca_{10}(HPO_4)_6(OH)_2$, é o principal conteúdo mineral do osso, compreendendo 43% de seu peso total. Fosfatos de cálcio precursores se precipitam dos fluidos no osso e, depois, sofrem transformações de fase para formar a HA. A estrutura e as propriedades mecânicas da HA podem variar como resultado de diversas substituições químicas: K, Mg, Sr e Na por Ca; carbonato por fosfato; e F por OH.

O osso é formado por células chamadas osteoblastos. Essas células criam uma matriz orgânica que contém água no lugar do mineral. Após cerca de dez dias, o osteóide 'amadurece', permitindo a precipitação de cristais minerais. Nos humanos, o osso novo atinge aproximadamente 70% de seu grau possível de mineralização (capacidade mineral) em um período de poucos dias. Esse processo é chamado de *mineralização primária*. A *mineralização secundária* ocorre lentamente por vários meses e geralmente alcança cerca de 90% da capacidade mineral. Aparentemente, as células chamadas osteócitos, osteoblastos que se tornam aprisionados nos ossos em formação, têm uma função de controle, mantendo esse conteúdo mineral 'normal'. A morte dos osteócitos permite a ocorrência da hipermineralização (100% da capacidade mineral), tornando o osso mais frágil e menos resistente que o normal.

(Cortesia de R. B. Martin, *Orthopaedic Research Laboratories*. Califórnia: Universidade da Califórnia.)

A estrutura geral dos ossos longos em nosso esqueleto é semelhante a uma vara de bambu, e a camada externa densa é chamada osso compacto. Esse material possui uma densidade de $2,1 \times 10^6$ g/cm^3 e um módulo elástico de 20 GPa, um valor bem pequeno em comparação com o da maioria dos materiais de engenharia sintéticos neste livro, mas bastante adequado para nossos propósitos fisiológicos. A geometria global do osso faz com que as propriedades mecânicas sejam altamente direcionais. O osso compacto tracionado ao longo de uma direção paralela ao eixo cilíndrico geral possui uma resistência típica de 135 MPa, novamente modesta em

comparação com a de muitos materiais de engenharia, mas geralmente adequada para nossa estrutura esquelética. Embora as propriedades mecânicas do osso possam não ser impressionantes se comparadas às dos materiais sintéticos, como um tecido vivo, o osso tem a vantagem substancial de ser capaz de se reparar e se remodelar. As variações nos mecanismos celulares envolvidos na formação do osso são a base do reparo e da remodelagem.

O comportamento mecânico do osso depende bastante do mineral cerâmico HA, mas também é afetado por sua microestrutura complexa e uma significante fase orgânica. O principal componente polimérico do osso será o foco de uma caixa em destaque no próximo capítulo, e a natureza geral de compósito do osso e substitutos sintéticos serão o foco de uma caixa em destaque no Capítulo 14.

Esquema de células ósseas em uma matriz de osso primária. (De R. B. Martin, "Bone as a Ceramic Composite Material", in *Bioceramics – Applications of Ceramic and Glass Materials in Medicine*, J. F. Shackelford (ed.), Suíça: Trans Tech Publications, 1999.)

A Tabela 12.3 lista exemplos de **cerâmicas de não-óxidos**. Alguns deles, como o carbeto de silício, são materiais industriais comuns há várias décadas. O carbeto de silício tem servido como elemento de aquecimento de fornos e como material abrasivo. O nitreto de silício e materiais relacionados (por exemplo, o SiAlON contendo oxigênio) são, com a zircônia parcialmente estabilizada, o foco de pesquisa e desenvolvimento substancial durante as três últimas décadas para fins de produção de componentes melhores para turbinas a gás. O desenvolvimento de um *motor de cerâmica* para automóveis é um objetivo atraente, porém geralmente impreciso. Apesar disso, os compósitos de cerâmica de matriz de carbeto de silício ainda são candidatos atraentes para motores a jato para operação em ultra-altas temperaturas.

Tabela 12.3 Algumas cerâmicas de não-óxidos

Composição principal[a]	**Nomes comuns de produto**
SiC	Carbeto de silício
Si_3N_4	Nitreto de silício
TiC	Carbeto de titânio
TaC	Carbeto de tântalo
WC	Carbeto de tungstênio
B_4C	Carbeto de boro
BN	Nitreto de boro
C	Grafite

[a] Alguns produtos podem ter vários acréscimos percentuais em peso ou impurezas.

EXEMPLO DE PROBLEMA 12.1

A Mulita é $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Calcule a fração em peso do Al_2O_3 em um refratário de mulita.

SOLUÇÃO

Usando dados do Apêndice 1, temos

$$\text{peso molar } Al_2O_3 = [2(26{,}98) + 3(16{,}00)] \text{ uma} = 101{,}96 \text{ uma}$$

e

$$\text{peso molar } SiO_2 = [28{,}09 + 2(16{,}00)] \text{ uma} = 60{,}09 \text{ uma.}$$

Portanto,

$$\text{fração em peso } Al_2O_3 = \frac{3(101{,}96)}{3(101{,}96) + 2(60{,}09)} = 0{,}718.$$

PROBLEMA PRÁTICO 12.1

Qual é a fração em peso do Al_2O_3 no espinélio ($MgAl_2O_4$)? (Veja o Exemplo de Problema 12.1.)

12.2 Vidros – materiais não-cristalinos

O conceito do sólido não-cristalino ou **vidro** foi discutido na Seção 4.5. Conforme visto, os exemplos tradicionais desse tipo de material são os **vidros de silicatos**. Assim como os silicatos cristalinos, esses vidros geralmente têm custo moderado devido à abundância dos elementos Si e O na crosta terrestre. Para grande parte da manufatura rotineira do vidro, o SiO_2 está prontamente disponível em depósitos de areia locais com pureza adequada. De fato, a manufatura de vários produtos de vidro representa um peso muito maior que aquele envolvido na produção de cerâmicas cristalinas. A Tabela 12.4 lista os principais exemplos de

Tabela 12.4 Composições de alguns vidros de silicatos

	Composição (% p)									
Vidro	**SiO_2**	**B_2O_3**	**Al_2O_3**	**Na_2O**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**ZnO**	**PbO**	**Outros**
Sílica vítrea	100									–
Borossilicato	76	13	4	5	1					1
Janela	72		1	14	8	4				1
Recipiente	73		2	14	10					1
Fibra (Vidro-E)	54	8	15		22					1
Esmalte de cerâmica	60		16		7		11	6		–
Verniz de cobre	34	3	4				17		42	–

artigos de vidro de silicatos comerciais. A Tabela 12.5 ajuda a interpretar o significado das composições da Tabela 12.4, listando os óxidos que são formadores de rede, modificadores de rede e intermediários.

Os **formadores de rede** incluem óxidos que formam poliedros de óxido, com baixos números de coordenação. Esses poliedros podem se conectar com a rede de tetraedros SiO_4^{4-} associada ao SiO_2 vítreo. Óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, como Na_2O e CaO, não formam esses poliedros na estrutura do vidro, mas, em vez disso, tendem a romper a continuidade da rede tipo polímero de SiO_2. É possível referir-se ao esquema de uma estrutura de um vidro de silicato alcalino na Figura 4.25. O rompimento da rede leva ao termo **modificador de rede**. Esses modificadores tornam o artigo de vidro mais fácil de se conformar em determinada temperatura, mas aumentam sua reatividade química em ambientes de operação. Alguns óxidos, como Al_2O_3 e ZrO_2, por si sós, não são formadores de vidro, mas o cátion (Al^{3+} ou Zr^{4+}) pode substituir o íon Si^{4+} em um tetraedro da rede, contribuindo, assim, para a estabilidade da rede. Esses óxidos, que não são formadores nem modificadores, são conhecidos como **intermediários**.

Tabela 12.5 Papel dos óxidos na formação do vidro

Formadores de rede	**Intermediários**	**Modificadores de rede**
SiO_2	Al_2O_3	Na_2O
B_2O_3	TiO_2	K_2O
GeO_2	ZrO_2	CaO
P_2O_5		MgO
		BaO
		PbO
		ZnO

Retornando à Tabela 12.4, podemos considerar a natureza dos principais vidros de silicato comerciais:

1. **Sílica vítrea** é SiO_2 de alta pureza. *Vítrea* significa 'vitrificada' e geralmente é usada com o sentido de *amorfa* e *não-cristalina*. Com a ausência de quaisquer modificadores de rede significativos, a sílica vítrea pode suportar temperaturas de trabalho superiores a 1.000 °C. Cadinhos de alta temperatura e janelas de forno são aplicações típicas.
2. **Vidros de borossilicatos** envolvem uma combinação de poliedros triangulares BO_3^{3-} e tetraedros SiO_4^{4-} na rede formadora de vidro. Cerca de 5% p Na_2O fornece boa conformabilidade do artigo de vidro sem sacrificar a durabilidade associada aos óxidos de formação de vidro. Os borossilicatos são bastante usados por essa durabilidade em aplicações como artigos de laboratório químico e artigos para cozinhar. Grande parte da indústria do vidro gira em torno de uma composição **sílica–cal–soda** de, aproximadamente, 15% p Na_2O, 10% p CaO e 70% p SiO_2. A maioria dos **vidros de janela** e **recipientes de vidro** comuns pode ser encontrada dentro de um moderado intervalo de composições.
3. A composição do **Vidro-E** da Tabela 12.4 representa uma das fibras de vidro mais comuns. Esse será um exemplo central dos sistemas de reforço de compósitos por fibra no Capítulo 14.
4. **Esmaltes** são camadas de vidro aplicadas a cerâmicas, como as porcelanas. O esmalte geralmente fornece uma superfície substancialmente mais impermeável do que o material não-esmaltado sozinho. É possível um grande controle de aparência da superfície, conforme discutiremos no Capítulo 16, sobre propriedades ópticas.
5. **Vernizes** são camadas de vidro aplicadas aos metais. Esse termo precisa ser diferenciado do *verniz* aplicado a tintas com base polimérica. Constantemente, mais importante do que a aparência da superfície fornecida pelo verniz é a barreira protetora que ele oferece contra ambientes corrosivos ao metal. Esse sistema de prevenção de corrosão será discutido, com mais detalhes, no Capítulo 19. A Tabela 12.4 lista a composição de esmaltes e vernizes típicos.

A Tabela 12.6 lista diversos **vidros de não-silicatos**. Os vidros de óxidos de não-silicatos, como B_2O_3, geralmente possuem pouco valor comercial devido à sua reatividade com ambientes típicos, como o vapor de água. No entanto, eles podem ser aditivos úteis aos vidros de silicatos (por exemplo, os vidros de borossilicato comuns). Alguns dos vidros de não-óxidos se tornaram comercialmente significativos. Por exemplo, vidros de calcogenetos freqüentemente são semicondutores, e serão discutidos no Capítulo 17. O termo *calcogeneto* vem da palavra grega *chalco*, que significa 'cobre', e está associado a compostos de S, Se e Te. Todos estes três elementos formam compostos fortes com cobre e com muitos outros íons metálicos. As fibras de vidro de tetrafluoreto de zircônio (ZrF_4) provaram ter propriedades superiores para transmissão de luz na região do infravermelho em comparação com os silicatos tradicionais.

Tabela 12.6 Alguns vidros de não-silicatos

B_2O_3	As_2Se_3	BeF_2
GeO_2	GeS_2	ZrF_4
P_2O_5		

EXEMPLO DE PROBLEMA 12.2

O vidro de sílica de cal de soda comum é feito pela fusão de Na_2CO_3, $CaCO_3$ e SiO_2. Os carbonatos se rompem, liberando bolhas do gás CO_2 que ajudam a misturar o vidro fundido. Para 1.000 kg de vidro para recipiente (15% p Na_2O, 10% p CaO, 75% p SiO_2), qual é a fórmula do lote da matéria-prima (percentual em peso de Na_2CO_3, $CaCO_3$ e SiO_2)?

SOLUÇÃO

1.000 kg de vidro consiste em 150 kg de Na_2O, 100 kg de CaO e 750 kg de SiO_2.
Usando dados do Apêndice 1, temos

$$\text{peso molar } Na_2O = 2(22{,}99) + 16{,}00 = 61{,}98 \text{ uma},$$

$$\text{peso molar } Na_2CO_3 = 2(22{,}99) + 12{,}00 + 3(16{,}00) = 105{,}98 \text{ uma},$$

$$\text{peso molar CaO} = 40{,}08 + 16{,}00 = 56{,}08 \text{ uma},$$

e

$$\text{peso molar } CaCO_3 = 40{,}08 + 12{,}00 + 3(16{,}00) = 100{,}08 \text{ uma},$$

$$Na_2CO_3 \text{ exigido} = 150 \text{ kg} \times \frac{105{,}98}{61{,}98} = 256 \text{ kg},$$

$$CaCO_3 \text{ exigido} = 100 \text{ kg} \times \frac{100{,}08}{56{,}08} = 178 \text{ kg},$$

e

$$SiO_2 \text{ exigido} = 750 \text{ kg}.$$

A fórmula do lote é

$$\frac{256 \text{ kg}}{(256+178+750) \text{ kg}} \times 100 = 21{,}6\% \text{ p } Na_2CO_3,$$

$$\frac{178 \text{ kg}}{(256+178+750) \text{ kg}} \times 100 = 15{,}0\% \text{ p } CaCO_3,$$

e

$$\frac{750 \text{ kg}}{(256+178+750) \text{ kg}} \times 100 = 63{,}3\% \text{ p } SiO_2.$$

PROBLEMA PRÁTICO 12.2

No Exemplo de Problema 12.2, calculamos uma fórmula do lote para um vidro de sílica de cal de soda comum. Para melhorar a resistência química e as propriedades funcionais, Al_2O_3 normalmente é acrescentado ao vidro pela inclusão de feldspato de soda (albita), $Na(AlSi_3)O_8$, à fórmula de lote. Calcule a fórmula do vidro produzido quando 2.000 kg da fórmula de lote forem suplementados com 100 kg desse feldspato.

12.3 Vitrocerâmicas

Entre os materiais cerâmicos mais sofisticados estão as **vitrocerâmicas**, que combinam a natureza das cerâmicas cristalinas com o vidro. O resultado é um produto com qualidades especialmente atraentes. Vitrocerâmicas começam como artigos de vidro relativamente comuns. Uma vantagem significativa é sua capacidade de ser conformada de uma maneira barata e precisa como os vidros. Por um tratamento térmico cuidadosamente controlado, mais de 90% do material vítreo se cristaliza (veja a Figura 10.37). Os tamanhos finais dos grãos de cristalito geralmente estão entre 0,1 e 1 μm. A pequena quantidade da fase vítrea residual preenche efetivamente o volume dos contornos de grão, criando uma estrutura sem poros. O produto final de vitrocerâmica é caracterizado por resistências mecânica e a choque térmico muito superior às das cerâmicas convencionais. No Capítulo 6, discutimos a sensibilidade dos materiais cerâmicos à falha frágil. A resistência das vitrocerâmicas ao choque mecânico deve-se, em grande parte, à eliminação dos poros concentradores de tensão. A resistência a choque térmico resulta dos coeficientes de expansão térmica tipicamente baixos desses materiais. O significado desse conceito foi demonstrado na Seção 7.4.

Fizemos referência à importância de um tratamento térmico cuidadosamente controlado para produzir a microestrutura uniformemente granular

Tabela 12.7 Composições de algumas vitrocerâmicas

Vitrocerâmica	Composição (% p)							
	SiO_2	Li_2O	Al_2O_3	MgO	ZnO	B_2O_3	TiO_2[a]	P_2O_5[a]
Sistema $Li_2O–Al_2O_3–SiO_2$	74	4	16				6	
Sistema $MgO–Al_2O_3–SiO_2$	65		19	9			7	
Sistema $Li_2O–MgO–SiO_2$	73	11		7		6		3
Sistema $Li_2O–ZnO–SiO_2$	58	23			16			3

Fonte: Dados de P.W. McMillan, *Glass-Ceramics*, 2. ed. Nova York: Academic Press, Inc., 1979.
[a] Agentes nucleantes.

da vitrocerâmica. A teoria do tratamento térmico (a cinética das reações no estado sólido) foi tratada no Capítulo 10. Por enquanto, precisamos relembrar que a cristalização de um vidro é um processo de estabilização. Essa transformação começa (ou é nucleada) em algum limite de fase de impureza. Para um vidro comum no estado fundido, a cristalização tenderá a se nuclear em poucos pontos isolados ao longo da superfície do recipiente que contém o material fundido. Esse processo é seguido pelo crescimento de alguns cristais grandes. A microestrutura resultante é grosseira e não-uniforme. A vitrocerâmica difere na presença em vários percentuais em peso de um agente nucleante como o TiO_2. Uma dispersão fina de pequenas partículas de TiO_2 fornece uma densidade de núcleos tão alta quanto 10^{12} por milímetro cúbico. Existe alguma controvérsia a respeito do papel exato dos agentes nucleantes como o TiO_2. Em alguns casos, parece que o TiO_2 contribui para uma segunda fase finamente dispersa de vidro $TiO_2–SiO_2$, que é instável e se cristaliza, iniciando, assim, a cristalização do sistema inteiro. Para determinada composição, existem temperaturas ideais para nucleação e crescimento dos pequenos cristalitos.

A Tabela 12.7 lista as principais vitrocerâmicas comerciais. De longe, o exemplo mais importante é o sistema $Li_2O–Al_2O_3–SiO_2$. Diversos materiais comerciais nessa faixa de composição exibem excelente resistência a choque térmico devido ao coeficiente de expansão térmica da cerâmica cristalizada. Alguns exemplos são Corning Ware de Corning e Ceran de Schott Glaswerke. A presença de cristalitos de β-espodumênio ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), que tem um coeficiente de expansão caracteristicamente pequeno, ou β-eucriptita ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$), que na realidade possui um coeficiente de expansão negativo, contribui para o baixo coeficiente de expansão.

EXEMPLO DE PROBLEMA 12.3

Qual seria a composição (em percentual em peso) de um composto de vitrocerâmica inteiramente de β–espodumênio?

SOLUÇÃO

β-espodumênio é $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Usando dados do Apêndice 1, temos

$$\text{peso molar } Li_2O = [2(6{,}94) + 16{,}00] \text{ uma} = 29{,}88 \text{ uma},$$

$$\text{peso molar } Al_2O_3 = [2(26{,}98) + 3(16{,}00)] \text{ uma} = 101{,}96 \text{ uma},$$

e

$$\text{peso molar } SiO_2 = [28{,}09 + 2(16{,}00)] \text{ uma} = 60{,}09 \text{ uma},$$

gerando

$$\%\text{ p } Li_2O = \frac{29{,}88}{29{,}88 + 101{,}96 + 4(60{,}09)} \times 100 = 8{,}0\%,$$

$$\%\text{ p } Al_2O_3 = \frac{101{,}96}{29{,}88 + 101{,}96 + 4(60{,}09)} \times 100 = 27{,}4\%,$$

e

$$\%\text{ p } SiO_2 = \frac{4(60{,}09)}{29{,}88 + 101{,}96 + 4(60{,}09)} \times 100 = 64{,}6\%.$$

PROBLEMA PRÁTICO 12.3

Qual seria o percentual molar de Li_2O, Al_2O_3, SiO_2 e TiO_2 na primeira composição comercial de vitrocerâmica da Tabela 12.7? (Veja o Exemplo de Problema 12.3.)

12.4 Processamento de cerâmicas e vidros

A Tabela 12.8 resume algumas das principais técnicas de processamento para cerâmicas e vidros. Muitas dessas técnicas são correspondentes diretos do processamento de metais apresentado na Tabela 11.10. No entanto, o processo de forjamento não existe por si só para as cerâmicas. A conformação por deformação das cerâmicas é limitada por sua fragilidade inerente. Embora os trabalhos a frio e a quente não sejam práticos, uma variedade maior de técnicas de fundição está disponível. A **fundição por fusão** refere-se a um processo

equivalente à fundição do metal. Essa técnica não é predominante para as cerâmicas devido a seus pontos de fusão geralmente altos. Alguns refratários de baixa porosidade são formados dessa maneira, mas a um custo relativamente alto. A **fundição por suspensão**, mostrada na Figura 12.2, é uma técnica de processamento de cerâmica mais típica. Aqui, a fundição é feita em temperatura ambiente. A 'suspensão' é uma mistura de pó e água que é derramada em um molde poroso. Grande parte da água é absorvida pelo molde, deixando uma forma de pó relativamente rígida, que pode ser removida do molde. Para desenvolver um produto forte, a peça precisa ser aquecida. Inicialmente, a água absorvida restante é descartada. A **queima** é feita em temperaturas mais altas, normalmente acima dos 1.000 °C. Assim como na metalurgia do pó, grande parte da resistência da peça queimada deve-se à difusão no estado sólido. Para muitas cerâmicas, especialmente artigos de argila, são envolvidas reações adicionais a altas temperaturas. A água quimicamente combinada pode ser removida, diversas transformações de fase podem ocorrer, e fases substancialmente vítreas, como silicatos, podem ser formadas. Sinterização é o correspondente direto da metalurgia do pó. Esse assunto foi apresentado na Seção 10.6. Os altos pontos de fusão das cerâmicas comuns tornam a sinterização uma técnica de processamento

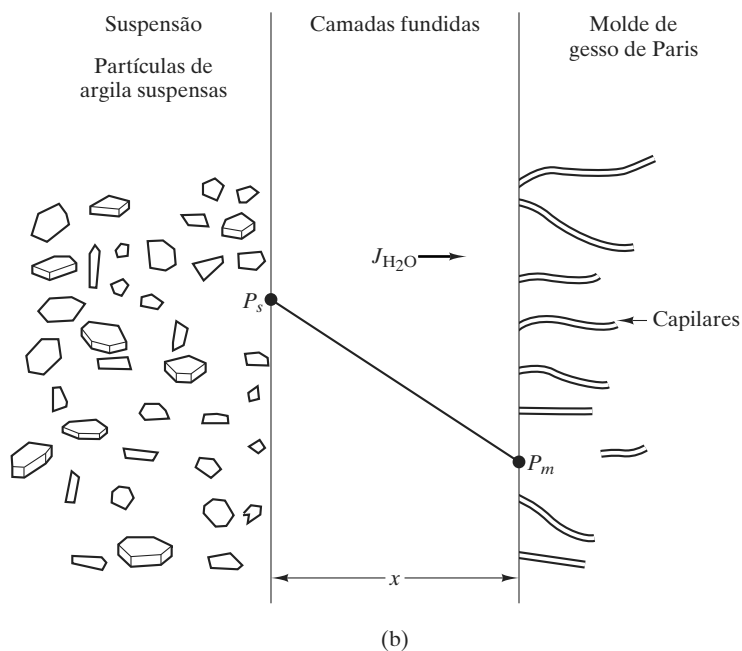
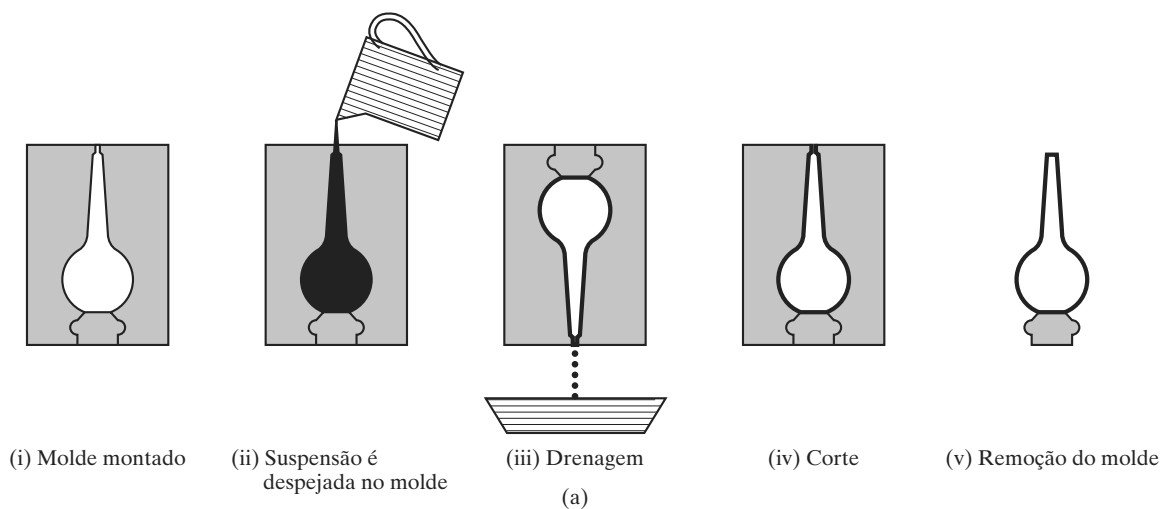



Figura 12.2 (a) Esquema da fundição por suspensão de cerâmicas. A suspensão é uma mistura de pó e água. (De F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2. ed., Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1974.) (b) Grande parte da água é absorvida pelo molde poroso. A forma final precisa ser queimada em temperaturas elevadas para produzir uma peça estruturalmente forte. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

largamente difundida. Assim como na metalurgia do pó, a compressão isostática a quente tem encontrando cada vez mais aplicações nas cerâmicas, especialmente fornecendo produtos totalmente densos com propriedades mecânicas superiores. Os processos típicos de **conformação do vidro** são mostrados nas figuras 12.3 e 12.4. A natureza viscosa do estado vitrificado desempenha um papel fundamental nesse processamento (veja também a Seção 6.6). A **devitrificação controlada** (ou seja, a cristalização) leva à formação das vitrocerâmicas. Esse tópico foi levantado anteriormente (veja as seções 10.6 e 12.3). O **processamento por sol–gel** está entre as novas tecnologias que se desenvolvem mais rapidamente para a fabricação de cerâmicas e vidros. Para as cerâmicas, o método resulta na formação de particulados uniformes e finos de alta pureza a temperaturas relativamente baixas. Esses pós podem subseqüentemente ser sinterizados até altas densidades com propriedades mecânicas relativamente boas. Nessas técnicas, a característica essencial é a formação de uma solução organometálica. A fase 'sol' dispersada é, então, convertida para um 'gel' rígido que, por sua

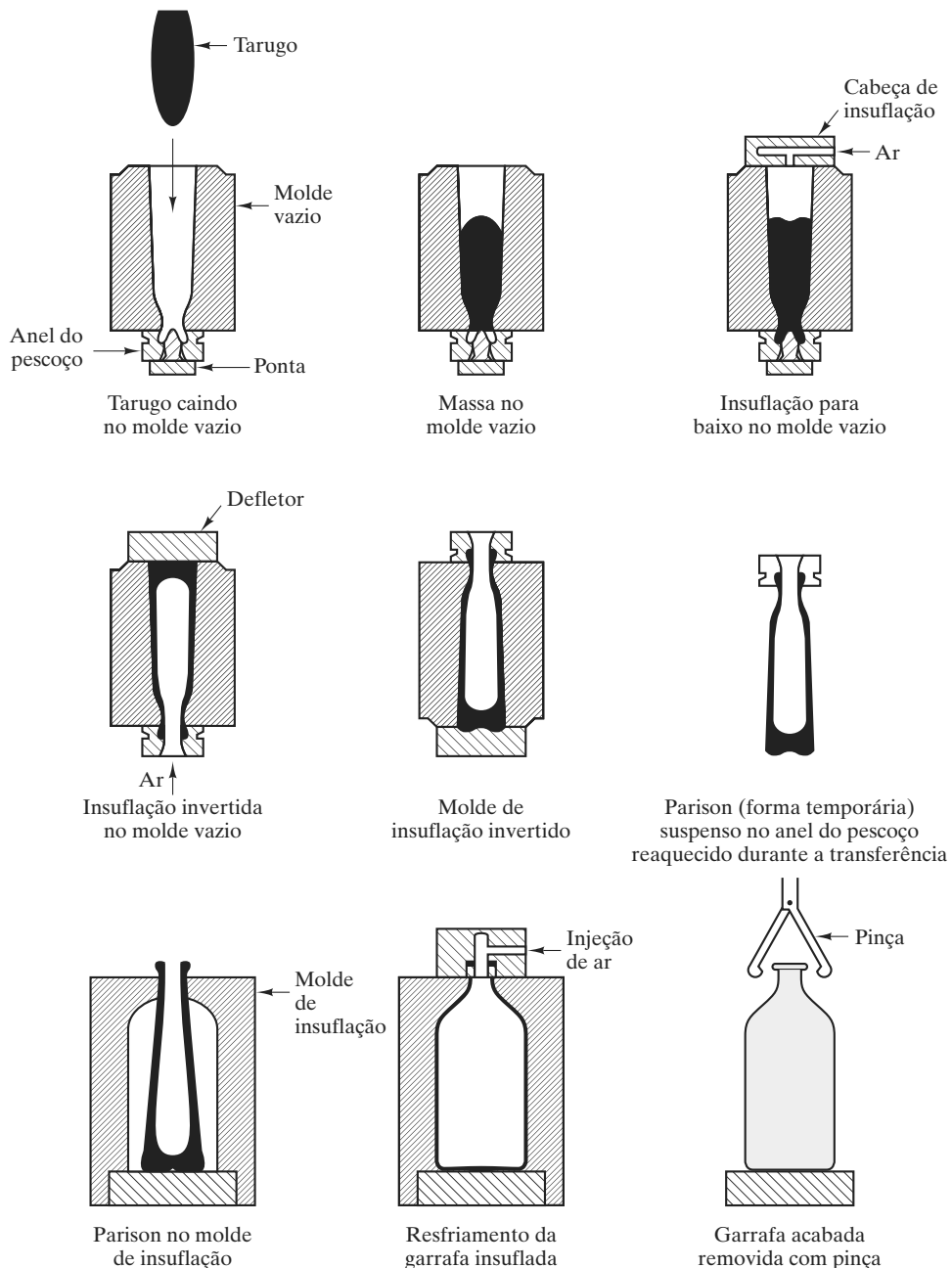



Figura 12.3 A conformação de um recipiente de vidro requer controle cuidadoso da viscosidade do material em vários estágios. (De F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2. ed., Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1974.)

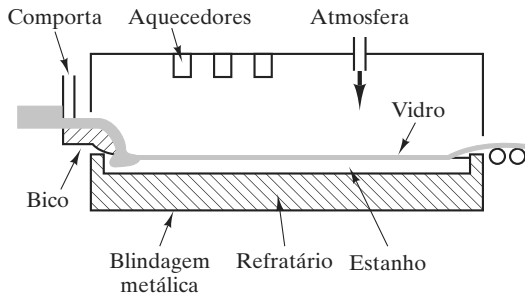



Figura 12.4 O alto grau de planicidade alcançado nas placas de vidro usadas na arquitetura moderna é o resultado do processamento flutuante do vidro, onde a camada de vidro é estirada através de um banho de estanho fundido. (De *Engineered Materials Handbook*, Ceramics and Glasses, Ohio: ASM International, vol. 4, 1991.)

vez, é reduzido para uma composição final por vários tratamentos térmicos. Uma vantagem importante do processo de sol–gel é que o produto formado inicialmente por essa rota de fase líquida pode ser cozido em temperaturas mais baixas, em comparação com as temperaturas usadas nos processos cerâmicos convencionais. A economia no custo final usando temperaturas de cozimento mais baixas pode ser significativa.

Tabela 12.8 Alguns dos principais métodos de processamento para cerâmicas e vidros

Fundição por fusão
Fundição por suspensão
Sinterização
Compressão isostática a quente (HIP)
Conformação do vidro
Devitrificação controlada
Processo sol–gel
Processo biomitético
Síntese autopropagante em altas temperaturas (SHS)

Recentemente, os engenheiros de cerâmica observaram que certos processos naturais de fabricação de cerâmica, como a formação de conchas do mar, tomam a rota de processamento em fase líquida para sua conclusão final. A Figura 12.5 ilustra a formação de uma concha de abalone que ocorre em um meio inteiramente aquoso em temperatura ambiente, sem qualquer etapa de cozimento. Recursos atraentes dessa biocerâmica natural, além da fabricação em condições ambientes de materiais prontamente disponíveis, incluem uma microestrutura final que é microgranu-

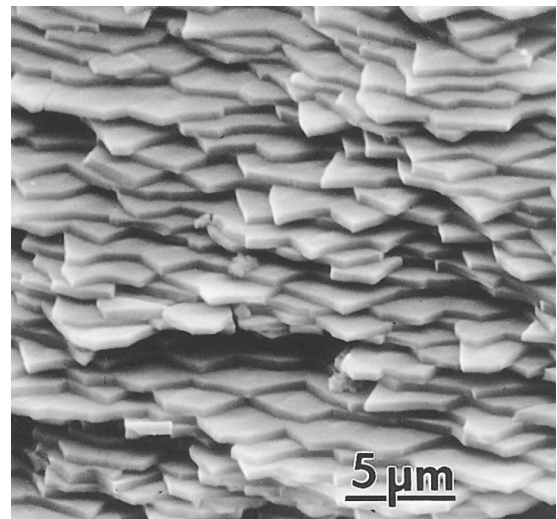
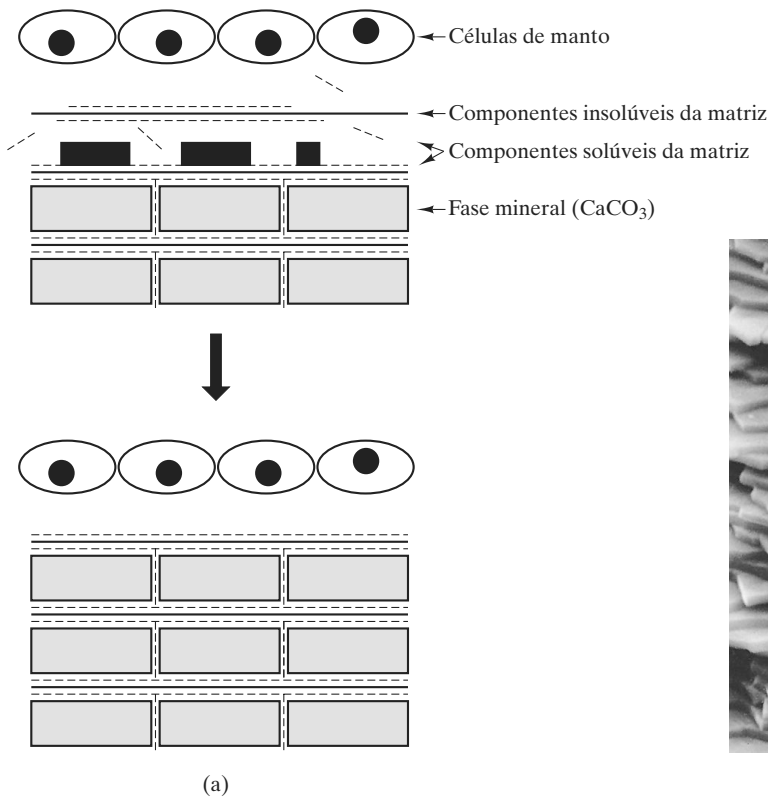



Figura 12.5 (a) Um esquema da formação de uma concha de abalone. Podemos ver uma camada de madrepérola, composta de plaquetas de $CaCO_3$ ligadas por moléculas orgânicas (proteínas e açúcares). A produção dessas estruturas resistentes à fratura por meios sintéticos é conhecida como processamento biomimético. [De A. Heuer e outros, *Science*, 255 1098–1105 (1992).] (b) Uma micrografia eletrônica de varredura da estrutura de plaquetas da madrepérola. (Cortesia de Mehmet Sarikaya, Universidade de Washington.)

lada com ausência de porosidade e microtrincas e uma alta resistência e tenacidade à fratura resultante. Essas biocerâmicas normalmente são produzidas em uma baixa taxa de crescimento a partir de um intervalo limitado de composições, normalmente carbonato de cálcio, fosfato de cálcio, sílica ou óxido de ferro.

Processamento biomimético é o nome dado às estratégias de fabricação para cerâmicas de engenharia que imitam processos como aquele ilustrado na Figura 12.5 (ou seja, baixa temperatura, sínteses aquosas de óxidos, sulfetos e outras cerâmicas pela adaptação de princípios biológicos). Três aspectos fundamentais desse processo foram identificados: (1) a ocorrência dentro de microambientes específicos (implicando na estimulação da produção de cristais em certos sítios funcionais e na inibição do processo em outros sítios), (2) a produção de um mineral específico com tamanho e orientação cristalina definidos e (3) crescimento macroscópico pela união de muitas unidades incrementais (resultando em uma estrutura compósita ímpar e acomodando estágios posteriores de crescimento e restauração). Esse processo natural ocorre para o osso e o esmalte dentário, além das conchas. Os processos biomiméticos em engenharia ainda não foram capazes de reproduzir o sofisticado nível de controle exibido nos materiais naturais. Mesmo assim, resultados promissores vieram de esforços nessa direção. Um exemplo simples é a adição de polímeros solúveis em água a misturas de cimento portland, reduzindo, assim, os estragos causados por ciclos de congelamento–descongelamento, inibindo o crescimento de grandes cristais de gelo. As partículas de cimento tipo cerâmica se assemelham ao tecido duro biológico. A adição de polímeros pode mudar as reações de endurecimento, microestrutura e propriedades de produtos de cimento da mesma forma como os biopolímeros extracelulares contribuem para as propriedades de ossos e conchas. A pesquisa atual em processamento biomimético está centrada no controle da nucleação e no crescimento cristalino em cerâmicas avançadas, usando polímeros inorgânicos e orgânicos, além de biopolímeros.

Uma última nota de importância com relação ao processamento biomimético é que um recurso atrativo adicional da formação natural dos ossos e conchas é que ela representa o **processamento em forma final** (ou seja, o 'produto', uma vez formado, não exige uma operação de modelagem final). Grande parte do esforço nos últimos anos, tanto para metais quanto para cerâmicas projetadas, pode ser descrita como um **processamento em forma quase final**, no qual o objetivo é minimizar qualquer operação de modelagem final. A conformação de superplástica das ligas metálicas e o processo sol–gel para cerâmicas e vidros são alguns exemplos. Ao contrário, os biominerais são formados como partes relativamente grandes e densas em um processo de 'frente móvel', em que unidades incrementais definidas em uma matriz são mineralizadas seqüencialmente. A produção resultante em forma final de um material denso representa um nível excepcional de controle microestrutural.

Um último tipo de processamento de cerâmica, a **síntese autopropagante em altas temperaturas** (SHS), é ilustrado na Figura 12.6. Essa nova técnica envolve o uso do calor substancial liberado por certas reações químicas, uma vez iniciadas, para sustentar a reação e produzir o produto final. Por exemplo, a ignição de uma reação entre pó de titânio em uma atmosfera de nitrogênio gasoso produz uma quantidade inicial de nitreto de titânio [$Ti(s) + 1/2\ N_2(g) = TiN(s)$]. O calor liberado nessa reação altamente exotérmica pode ser suficiente para produzir uma onda de combustão que, através do pó de titânio restante, sustenta a reação e converte todo o titânio em TiN. Embora altas temperaturas sejam envolvidas, a SHS compartilha a vantagem dos processos sol–gel e biomimético de temperaturas relativamente baixas (ou seja, economia de energia, porque grande parte da alta temperatura na SHS vem das reações auto-sustentáveis). Além disso, a SHS é um processo simples que fornece materiais relativamente puros e a possibilidade de formação e densificação simultâneas do produto. Uma grande variedade de materiais é formada dessa maneira. Esses materiais geralmente são produzidos em forma de pó, embora produtos densos possam ser formados pela subseqüente sinterização ou aplicação simultânea de operações de compressão ou fundição durante a combustão. Além da formação de cerâmicas, compostos intermetálicos (por exemplo, TiNi) e compósitos podem ser produzidos pela SHS.

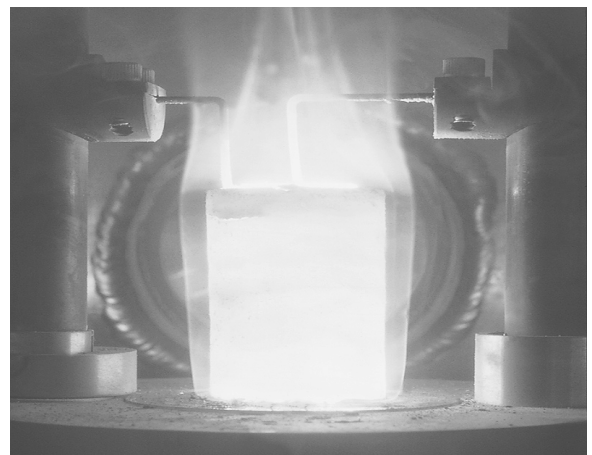



Figura 12.6 A ignição no topo dessa pastilha de pó de Ti em uma atmosfera de N_2 gasoso leva a uma reação auto-sustentável por toda a amostra e a completa conversão em TiN. A síntese autopropagante em altas temperaturas (SHS) é um exemplo das novas técnicas de processamento de materiais avançados. (Cortesia de Zuhair Munir, Universidade da Califórnia, Davis.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 12.4

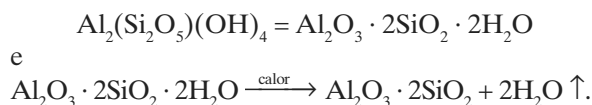
Na queima de 5 kg de caulinita, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, em um forno de laboratório para produzir uma cerâmica de aluminossilicato, quanto H_2O é liberado?

SOLUÇÃO

Assim como no Exemplo de Problema 9.12, observe que

$$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

e

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{calor}} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow.$$

Então,

$$\begin{aligned}1 \text{ mol } Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O &= [2(26{,}98) + 3(16{,}00)] \text{ uma}\\ &+ 2[28{,}09 + 2(16{,}00)] \text{ uma}\\ &+ 2[2(1{,}008) + 16{,}00] \text{ uma}\\ &= 258{,}2 \text{ uma},\end{aligned}$$

e

$$2 \text{ mol } H_2O = 2[2(1{,}008) + 16{,}00] \text{ uma} = 36{,}03 \text{ uma}.$$

Como resultado, a massa de H_2O liberada será

$$m_{H_2O} = \frac{36{,}03 \text{ uma}}{258{,}2 \text{ uma}} \times 5 \text{ kg} = 0{,}698 \text{ kg} = 698 \text{ g}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 12.5

Suponha que a garrafa de vidro produzida na Figura 12.3 seja conformada a uma temperatura de 680 °C com uma viscosidade de 10^7 P. Se a energia de ativação para a deformação viscosa para o vidro for de 460 kJ/mol, calcule o intervalo de recozimento para esse produto.

SOLUÇÃO

Seguindo os métodos descritos na Seção 6.6, temos uma aplicação para a Equação 6.20:

$$\eta = \eta_0 e^{+Q/RT}.$$

Para 680 °C = 953 K,

$$10^7 \text{ P} = \eta_0 e^{+(460\times10^3 \text{ J/mol})/[8{,}314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}](953 \text{ K})},$$

ou

$$\eta_0 = 6{,}11 \times 10^{-19} \text{ P}.$$

Para o intervalo de recozimento, $\eta = 10^{12,5}$ a $10^{13,5}$ P.
Para $\eta = 10^{12,5}$ P,

$$T = \frac{460\times10^3 \text{ J/mol}}{[8{,}314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}]\ln(10^{12,5}/6{,}11\times10^{-19})}$$

$$= 782 \text{ K} = 509 \text{ °C}.$$

Para $\eta = 10^{13,5}$ P,

$$T = \frac{460\times10^3 \text{ J/mol}}{[8{,}314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}]\ln(10^{13,5}/6{,}11\times10^{-19})}$$

$$= 758 \text{ K} = 485 \text{ °C}.$$

Portanto,

$$\text{intervalo de recozimento} = 485 \text{ °C a } 509 \text{ °C}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 12.4

Expandindo a operação de queima em laboratório do Exemplo de Problema 12.4 para um nível de produção, $6{,}05 \times 10^3$ kg de caulinita são queimados. Quanto de H_2O é liberado nesse caso?

PROBLEMA PRÁTICO 12.5

Para a produção da garrafa de vidro descrita no Exemplo de Problema 12.5, calcule o intervalo de fusão para esse processo de manufatura.

RESUMO

Cerâmicas e vidros representam uma família diversificada de materiais da engenharia. O termo *cerâmicas* é associado a materiais predominantemente cristalinos. Silicatos são exemplos abundantes e econômicos usados em diversos produtos de consumo e industriais. Os óxidos de não-silicatos, como MgO, são bastante usados como refratários, combustíveis nucleares e materiais eletrônicos. A PSZ é uma das principais candidatas para componentes de motores para altas temperaturas. Cerâmicas de não-óxidos incluem o nitreto de silício, outro candidato para componentes de motores.

Vidros são sólidos não-cristalinos quimicamente semelhantes às cerâmicas cristalinas. A categoria predominante é a dos silicatos, que inclui materiais desde a cara sílica vítrea de alta temperatura até o vidro de janela de sílica de cal de soda comum. Camadas de vidro protetoras e decorativas nas cerâmicas e metais são chamadas de esmaltes e vernizes. Muitos vidros de silicatos contêm quantidades substanciais de outros componentes óxidos, embora exista pouco uso comercial para vidros de óxidos de não-silicato. Alguns vidros de não-óxidos têm encontrado aplicações comerciais (por exemplo, vidros de calcogenetos como semicondutores amorfos).

As vitrocerâmicas são produtos distintos que, inicialmente, são processados como vidros e, depois, cristalizados cuidadosamente para formar um

material cerâmico denso, microgranulado, com excelentes resistências mecânica e a choque térmico. A maioria das vitrocerâmicas comerciais está no sistema $Li_2O–Al_2O_3–SiO_2$, caracterizado por compostos com coeficientes de expansão térmica excepcionalmente baixos.

As cerâmicas podem ser conformadas por fundição por fusão, semelhante à fundição de metal. A fundição por suspensão é mais comum. A suspensão é uma mistura de argila e água queimada em um processo semelhante à metalurgia do pó. Esse processo altamente em estado sólido geralmente é muito menos dispendioso do que a fundição por fusão, que, para determinado material, precisa ser feita em temperaturas substancialmente mais altas. Sinterização e HIP são diretamente análogas aos métodos de metalurgia do pó. A conformação de vidro envolve o cuidadoso controle da viscosidade do silicato líquido super-resfriado. Vitrocerâmicas exigem a etapa adicional de desvitrificação controlada para formar um produto microgranulado totalmente cristalino. O processo sol–gel é um método para fabricar cerâmicas, vidros e vitrocerâmicas começando com uma rota sol (solução líquida). O processamento biomimético, que imita os processos naturais de fabricação, faz uso de uma rota com uma fase líquida para a produção econômica de produtos superiores. A SHS usa o calor desenvolvido por certas reações químicas para produzir a cerâmica resultante. O processo de economia de energia gera produtos baratos com alta pureza.

PRINCIPAIS TERMOS

argila (278)
cerâmica cristalina (277)
cerâmica de não-óxidos (280)
cerâmica de óxido de não-silicato (278)
cerâmica eletrônica (278)
cerâmica magnética (278)
cerâmica nuclear (278)
conformação do vidro (285)
devitrificação controlada (285)
esmalte (281)
formador de rede (281)
fundição por fusão (283)
fundição por suspensão (284)
intermediário (281)
louça branca (278)
modificador de rede (281)
óxido puro (278)
processamento biomimético (287)
processamento em forma final (287)
processamento em forma quase final (287)
processamento por sol–gel (285)
queima (284)
recipiente de vidro (281)
refratário (278)
sílica vítrea (281)
silicato (277)
síntese autopropagante em altas temperaturas (SHS) (287)
verniz (281)
vidro (280)
vidro de borossilicato (281)
vidro de janela (281)
vidro de não-silicato (282)
vidro de sílica de cal de soda (281)
vidro de silicato (280)
vidro-E (281)
vitrocerâmica (282)
zircônia parcialmente estabilizada (278)

REFERÊNCIAS

CHIANG, Y; BIRNIE III, DP; KINGERY, WD. *Physical Ceramics*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

DOREMUS, RH. *Glass Science*, 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

Engineered Materials Handbook, *Ceramics and Glasses*, Ohio: ASM International, vol. 4, 1991.

REED, JS. *Principles of Ceramic Processing*, 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.

PROBLEMAS

12.1 • Cerâmicas – materiais cristalinos

12.1. Conforme indicamos na discussão referente ao diagrama de fases do sistema $Al_2O_3–SiO_2$ (Figura 9.23), uma mulita rica em alumina é desejável para garantir um produto mais refratário (resistente à temperatura). Calcule a composição de um refratário feito acrescentando-se 2,5 kg de Al_2O_3 a 100 kg de mulita estequiométrica.

12.2. Um refratário de argila de composição simples pode ser produzido pelo aquecimento da caulinita bruta, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, liberando a água de hidratação. Calcule a composição (com base em percentual em peso) para o refratário resultante. (Observe que esse processo foi apresentado no Exemplo de Problema 9.12 em relação ao diagrama de fases do sistema $Al_2O_3–SiO_2$.)

12.3. Usando os resultados do Problema 12.2 e o Exemplo de Problema 9.12, calcule o percentual em peso de SiO_2 e de mulita presente na microestrutura final de um refratário de argila fabricado pelo aquecimento da caulinita.

12.4. Estime a densidade de **(a)** uma PSZ (com 4% p CaO) como uma média ponderada das densidades do ZrO_2 (= $5,60 \times 10^6$ g/m^3) e CaO (= $3,35 \times 10^6$ g/m^3) e **(b)** uma zircônia totalmente estabilizada com 8% p CaO.

12.5. O motivo principal para introduzir componentes cerâmicos em projetos de motores de automóvel é a possibilidade de maiores temperaturas de operação e, portanto, maior eficiência. No entanto, um subproduto dessa substituição é a redução de massa. Para o caso de 2 kg de ferro fundido (densidade = $7,15 \times 10^6$ g/m^3) serem substituídos por um volume equivalente de PSZ (densidade = $5,50 \times 10^6$ g/m^3), calcule a redução de massa.

12.6. Calcule a redução de massa obtida se o nitreto de silício (densidade = $3,18 \times 10^6$ g/m^3) for usado no lugar de 2 kg de ferro fundido (densidade = $7,15 \times 10^6$ g/m^3).

12.2 • Vidros – materiais não-cristalinos

12.7. Uma fórmula de lote para um vidro de janela contém 400 kg Na_2CO_3, 300 kg $CaCO_3$ e 1.300 kg SiO_2. Calcule a fórmula do vidro resultante.

12.8. Para o vidro de janela do Problema 12.7, calcule a fórmula do vidro se o lote for suplementado por 100 kg de feldspato sódico (anortita), $Ca(Al_2Si_2)O_8$.

12.9. Um substituto econômico para a sílica vítrea é um vidro de alta sílica feito pela lixiviação da fase rica em B_2O_3 de um vidro de borossilicato bifásico. (A microestrutura porosa resultante é densificada por aquecimento.) Uma composição inicial típica tem 81% p SiO_2, 4% p Na_2O, 2% p Al_2O_3 e 13% p B_2O_3. Uma composição final típica tem 96% p SiO_2, 1% p Al_2O_3 e 3% p B_2O_3. Quanto de produto (em quilogramas) seria produzido por 100 kg de material inicial, supondo que nenhum SiO_2 seja perdido pela lixiviação?

12.10. Quanto B_2O_3 (em quilogramas) é removido pela lixiviação no processo de manufatura de vidro descrito no Problema 12.9?

12.11. Um novo material eletrônico envolve a dispersão de pequenas partículas de silício em uma matriz de vidro. Esses *pontos quânticos* serão discutidos na Seção 17.5. Se $4,85 \times 10^{16}$ partículas de Si são dispersadas por mm^3 de vidro correspondendo a um conteúdo total de 5% p, calcule o tamanho de partícula médio dos pontos quânticos. (Considere partículas esféricas e observe que a densidade da matriz de vidro de silicato é de $2,60 \times 10^6$ g/m^3.)

12.12. Calcule a distância de separação média entre os centros de partículas de Si adjacentes no material com os pontos quânticos do Problema 12.11. (Para simplificar, considere uma matriz cúbica simples de partículas dispersas.)

12.3 • Vitrocerâmicas

12.13. Supondo que TiO_2 em uma vitrocerâmica de Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 esteja distribuído uniformemente com uma dispersão de 10^{12} partículas por milímetro cúbico e uma quantidade total de 6% p, qual é o tamanho médio das partículas de TiO_2? (Considere partículas esféricas. A densidade da vitrocerâmica é $2,85 \times 10^6$ g/m^3 e a densidade do TiO_2 é $4,26 \times 10^6$ g/m^3.)

12.14. Repita o Problema 12.13 para uma dispersão de 3% p de P_2O_5 com uma concentração de 10^{12} partículas por milímetro cúbico. (A densidade do P_2O_5 é de $2,39 \times 10^6$ g/m^3.)

12.15. Qual é a porcentagem do volume total de TiO_2 na vitrocerâmica descrita no Problema 12.13?

12.16. Qual é a porcentagem do volume total de P_2O_5 na vitrocerâmica descrita no Problema 12.14?

12.17. Calcule a distância de separação média entre os centros de partículas adjacentes de TiO_2 na vitrocerâmica descrita nos problemas 12.13 e 12.15. (Observe o Problema 12.12.)

12.18. Calcule a distância de separação média entre os centros de partículas adjacentes de P_2O_5 na vitrocerâmica descrita nos problemas 12.14 e 12.16. (Observe o Problema 12.12.)

12.4 • Processamento de cerâmicas e vidros

12.19. Para a cerâmica no Exemplo de Problema 12.4, use o diagrama de fases do sistema Al_2O_3–SiO_2 do Capítulo 9 para determinar a temperatura de queima máxima que impede a formação de um líquido rico em sílica.

12.20. Como sua resposta ao Problema 12.19 mudaria se a cerâmica queimada fosse composta de duas partes de Al_2O_3 em combinação com uma parte de caulinita?

12.21. Para simplificar os cálculos de processamento, a temperatura de modelagem da garrafa de vidro na Figura 12.3 pode ser considerada

o ponto de amolecimento (em que $\eta = 10^{7,6}$ P), e a temperatura de recozimento subseqüente pode ser considerada o ponto de recozimento (em que $\eta = 10^{13,4}$ P). Se a seqüência de processamento da garrafa de vidro da Figura 12.3 envolver uma temperatura de modelagem de 700 °C para um vidro com uma energia de ativação para a deformação viscosa de 475 kJ/mol, calcule a temperatura de recozimento apropriada.

12.22. Usando a técnica do Problema 12.21, considere que uma mudança nos fornecedores de matéria-prima altere a composição do vidro, reduzindo, assim, o ponto de amolecimento para 690 °C e a energia de ativação para 470 kJ/mol. Recalcule a temperatura de recozimento apropriada.

12.23. Quantos gramas de N_2 gasoso são consumidos na formação de 100 g de TiN pela SHS?

12.24. Quantos gramas de pó de Ti foram exigidos inicialmente no processo SHS do Problema 12.23?

P **12.25.** Usando os dados sobre módulo de elasticidade e resistência (módulo de ruptura) na Tabela 6.5, selecione a cerâmica sinterizada que atenderia às especificações de projeto para uma aplicação como refratário de forno:

módulo de elasticidade, E: $< 350 \times 10^3$ MPa

e

módulo de ruptura, MOR: > 125 MPa.

P **12.26.** Repita o exercício de seleção de materiais do Problema 12.25 para qualquer uma das cerâmicas e vidros da Tabela 6.5 produzidos por qualquer técnica de processamento, incluindo compressão a quente e conformação de vidro.

P **12.27.** No projeto de uma bucha de TiN para uma aplicação aeroespacial, o engenheiro de projeto determina que a peça deverá ter uma massa de 78 g. De quanto pó de Ti inicial ele precisaria a fim de produzir essa peça pela SHS? (Observe também o Problema 12.24.)

P **12.28.** Quanto nitrogênio gasoso é consumido na produção da bucha de TiN do Problema 12.27 pela SHS?

P **12.29.** A bucha de TiN do Problema 12.27 precisa ser redesenhada com uma massa resultante de 97 g. Quanto pó de Ti inicial seria exigido nesse caso?

P **12.30.** Quanto nitrogênio gasoso seria consumido na produção da bucha de TiN do Problema 12.29?

Capítulo 13 Polímeros

Usando 135 lentes de fresnel poliméricas (à direita) montadas diretamente em frente ao número correspondente de células solares de silício (pontos brilhantes à esquerda), o conjunto concentrador fotovoltaico no Sandia Labs do U.S. Department of Energy produz um quilowatt de eletricidade. Cada lente de fresnel focaliza o equivalente a 50 sóis em uma célula solar correspondente para converter a luz do sol diretamente em energia. (Cortesia do Laboratório Nacional de Sandia)

Continuamos nossas discussões sobre metais e cerâmicas com uma terceira categoria de materiais estruturais, os polímeros. Um sinônimo comum para polímeros é **plásticos**, um nome derivado da deformabilidade associada à fabricação da maioria dos produtos poliméricos. Para alguns críticos, *plástico* é sinônimo de cultura moderna. Preciso ou não, ele representa o impacto que essa complexa família de materiais de engenharia tem em nossa sociedade. Polímeros, ou plásticos, estão disponíveis em uma grande variedade de formas comerciais: fibras, filmes e folhas finos, espumas e em corpos volumosos.

Os metais, cerâmicas e vidros que consideramos nos capítulos anteriores são materiais inorgânicos. Os polímeros discutidos neste capítulo são orgânicos. Nossa decisão de limitar a discussão para polímeros orgânicos é muito comum, embora seja um tanto arbitrária. Diversos materiais inorgânicos possuem estruturas compostas de blocos de montagem conectados em configurações em cadeia e em rede. Ocasionalmente, indicamos que as cerâmicas e vidros de silicatos são alguns exemplos. (Este capítulo, além do Capítulo 2, fornecerá alguns dos fundamentos da química orgânica necessários para se avaliar a natureza exclusiva dos materiais poliméricos.)

Começamos nossa discussão sobre polímeros investigando a *polimerização*. As características estruturais dos polímeros resultantes são exclusivas em comparação com materiais inorgânicos. Para muitos polímeros, o ponto de fusão e a rigidez aumentam com o grau de polimerização e com a complexidade da estrutura molecular.

Uma tendência importante em projetos de engenharia é a crescente concentração nos chamados *polímeros de engenharia,* que podem substituir os metais estruturais tradicionais. Talvez os exemplos mais importantes sejam encontrados na indústria automotiva (por exemplo, a Figura 1.13).

Veremos que os polímeros podem ser classificados em duas categorias principais. Os *polímeros termoplásticos* são materiais que se tornam menos rígidos quando aquecidos, enquanto os *polímeros termofixos* se tornam mais rígidos com o aquecimento. Para ambas as categorias é importante entender os papéis desempenhados por *aditivos,* que fornecem características importantes, como maiores resistência e rigidez, cor e resistência à combustão.

O tratamento detalhado da química polimérica e a estrutura molecular relacionados neste capítulo nos permitem apreciar mais integralmente o comportamento mecânico complexo dos polímeros, conforme discutimos no Capítulo 6, bem como a falha subseqüente desses materiais, conforme tratado no Capítulo 8.

O processamento dos polímeros segue as categorias dos termoplásticos e termofixos. A moldagem por injeção e a moldagem por extrusão são processos predominantes para os termoplásticos. A moldagem por insuflação é uma terceira técnica importante. As moldagens por compressão e por transferência são processos predominantes para os termofixos.

13.1 Polimerização

O termo **polímero** significa simplesmente 'muitos meros', onde **mero** é o bloco de montagem da molécula da cadeia longa ou da rede. A Figura 13.1 mostra como uma estrutura de cadeia longa resulta da junção de muitos **monômeros** através de reação química. A **polimerização**, processo pelo qual moléculas da cadeia longa ou em rede são formadas a partir de moléculas orgânicas relativamente pequenas, pode ocorrer de duas maneiras distintas. O **crescimento em cadeia**, ou **polimerização por adição**, envolve uma reação rápida entre cadeias de monômeros quimicamente ativados. O **crescimento em estágios**, ou **polimerização por condensação**, envolve reações químicas individuais entre pares de monômeros reativos, e é um processo muito mais lento. De qualquer forma, a característica crítica de um monômero, que permite sua união com moléculas semelhantes e a formação de um polímero, é a presença de sítios reativos – *ligações duplas* no crescimento em cadeia, ou grupos funcionais reativos no crescimento em estágios. Conforme discutimos no Capítulo 2, cada ligação covalente corresponde a um par de elétrons compartilhados entre átomos adjacentes. A ligação dupla envolve dois pares desse tipo. A reação por crescimento em cadeia na Figura 13.1 converte a ligação dupla no monômero em uma ligação simples no mero. Os dois elétrons restantes se tornam partes das ligações simples que unem meros adjacentes.

A Figura 13.2 ilustra a formação do polietileno pelo processo de crescimento em cadeia. A reação geral pode ser expressa como

$$nC_2H_4 \rightarrow (C_2H_4)_n \qquad (13.1)$$

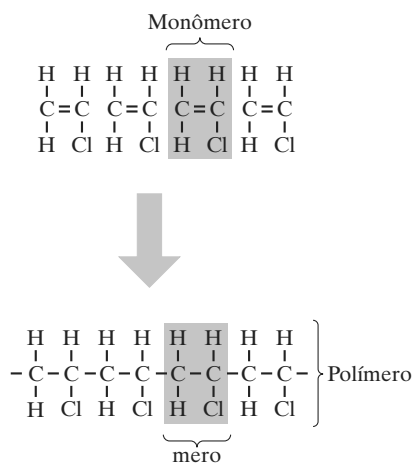
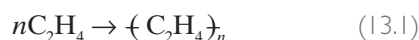



Figura 13.1 A polimerização é a união de monômeros individuais (por exemplo, cloreto de vinila, C_2H_3Cl) para formar um polímero $[(C_2H_3Cl)_n]$, consistindo em muitos meros (novamente, C_2H_3Cl).

O processo começa com um **iniciador** – um *radical livre* hidroxila, neste caso. O radical livre é um átomo reativo ou grupo de átomos que contém um elétron não-emparelhado. A reação de iniciação converte a ligação dupla de um monômero em uma ligação simples. Uma vez completada, o elétron da ligação não-satisfeita (veja a etapa 1' da Figura 13.2) está livre para reagir com o monômero de etileno mais próximo, aumentando a cadeia molecular em uma unidade (etapa 2). Essa reação em cadeia pode continuar em rápida sucessão, limitada apenas pela disponibilidade dos monômeros de etileno não-reagidos. A rápida progressão das etapas de 2 a *n* é a base do termo descritivo *polimerização por adição*. Finalmente, outro radical hidroxila pode atuar como **terminador** (etapa *n*), gerando uma molécula estável com *n* unidades de mero (etapa *n*). Para o caso específico dos grupos hidroxila como iniciadores e terminadores, o peróxido de hidrogênio é a fonte dos radicais:

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH\bullet \qquad (13.2)$$

```
         H H
(1) OH•+ C=C
         H H                                   } Início
           H H
(1′)   HO–C–C•
           H H

           H H H H
(2)    HO–C–C–C–C•
           H H H H                             } Crescimento
           H H H H H H
(3)    HO–C–C–C–C–C–C•
           H H H H H H
              ⋮
           H H H H H H       H H H H
(n)    HO–C–C–C–C–C–C–·····–C–C–C–C•+OH•
           H H H H H H       H H H H           } Terminação
           H H H H H H       H H H H
(n′)   HO–C–C–C–C–C–C–·····–C–C–C–C–OH
           H H H H H H       H H H H
```

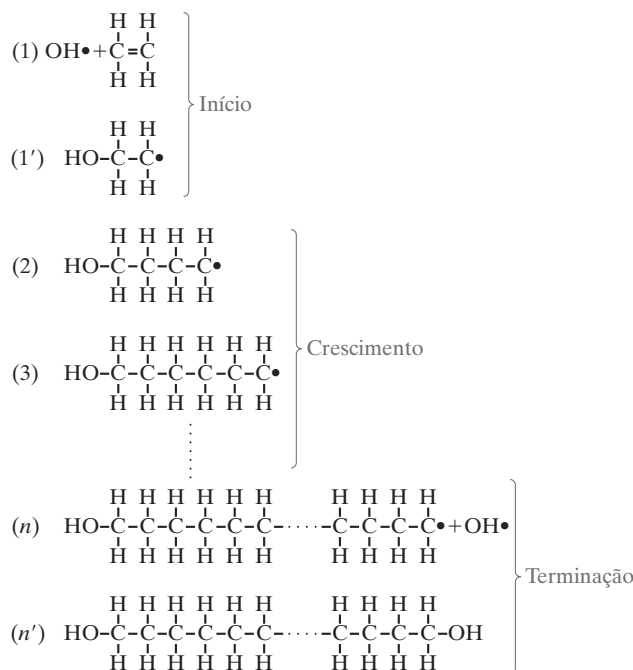



Figura 13.2 Mecanismo detalhado de polimerização por um processo de crescimento em cadeia (polimerização por adição). Nesse caso, uma molécula de peróxido de hidrogênio, H_2O_2, fornece dois radicais hidroxila, OH•, que servem para iniciar e terminar a polimerização do etileno (C_2H_4) para o polietileno $(C_2H_4)_n$. [A notação de ponto grande (•) representa um elétron não-emparelhado. A união, ou emparelhamento, de dois desses elétrons produz uma ligação covalente, representada por uma linha sólida (–).]

Figura 13.3 Um copolímero de etileno e cloreto de vinila é semelhante a uma liga metálica de uma solução sólida.

Cada molécula de peróxido de hidrogênio fornece um par iniciador–terminador para cada molécula polimérica. A etapa de terminação na Figura 13.2 é chamada de *recombinação*. Embora mais simples de ilustrar, ela não é o mecanismo mais comum de terminação. A remoção do hidrogênio e a desproporcionação são etapas de terminação mais comuns do que a recombinação. A *remoção do hidrogênio* envolve obter um átomo de hidrogênio (com elétron não-emparelhado) a partir de um grupo de hidrocarboneto de impureza. A desproporcionação envolve a formação de uma ligação dupla, como no monômero.

Se uma solução de diferentes tipos de monômeros for polimerizada, o resultado é um **copolímero** (Figura 13.3), semelhante à liga de uma solução sólida dos sistemas metálicos (Figura 4.2). A Figura 13.3 representa especificamente um **copolímero em bloco**; ou seja, os componentes poliméricos individuais aparecem em 'blocos' ao longo de uma única cadeia de átomos de carbono ligados. O arranjo alternativo dos diferentes meros pode ser irregular (como mostra a Figura 13.3) ou regular. Uma **blenda** (Figura 13.4) é outra forma de liga em que diferentes tipos de moléculas poliméricas já formadas são misturadas. Essa mistura é semelhante às ligas metálicas com solubilidade sólida limitada.

Os diversos polímeros lineares ilustrados nas Figuras 13.1 a 13.4 são baseados na conversão de uma ligação dupla carbono–carbono para duas ligações simples carbono–carbono. Também é possível converter a ligação dupla carbono–oxigênio no formaldeído em ligações simples. A reação geral para esse caso pode ser expressa como

$$n\,CH_2O \rightarrow (\,CH_2O\,)_n \qquad (13.3)$$

e é ilustrada na Figura 13.5. O produto é conhecido por vários nomes, incluindo poliformaldeído, polioximetileno e poliacetal. O importante grupo acetal dos polímeros de engenharia é baseado na reação da Figura 13.5.

A Figura 13.6 ilustra a formação do fenol-formaldeído pelo processo de crescimento em estágios. Mostramos somente um único estágio. As duas moléculas de fenol são ligadas pela molécula de formaldeído em uma reação na qual os fenóis liberam um átomo de hidrogênio e o formaldeído libera um átomo de oxigênio para produzir uma molécula de água como subproduto (produto de condensação). A polimerização extensiva requer que essa reação de três moléculas seja repetida para cada incremento unitário no comprimento molecular. O tempo exigido para esse processo é substancialmente maior que aquele para a reação em cadeia da Figura 13.2. A ocorrência comum dos subprodutos da condensação nos processos com crescimento em estágios gera o termo descritivo *polimerização por condensação*. O mero do polietileno na Figura 13.1 tem dois pontos de contato com meros vizinhos e, por isso, é chamado de **bifuncional**, o que leva a uma **estrutura molecular linear**. Por outro lado, a molécula de fenol na Figura 13.6 possui diversos pontos de contato em potencial e é chamada **polifuncional**. Na prática, não existe espaço para mais de três conexões de CH_2 por molécula

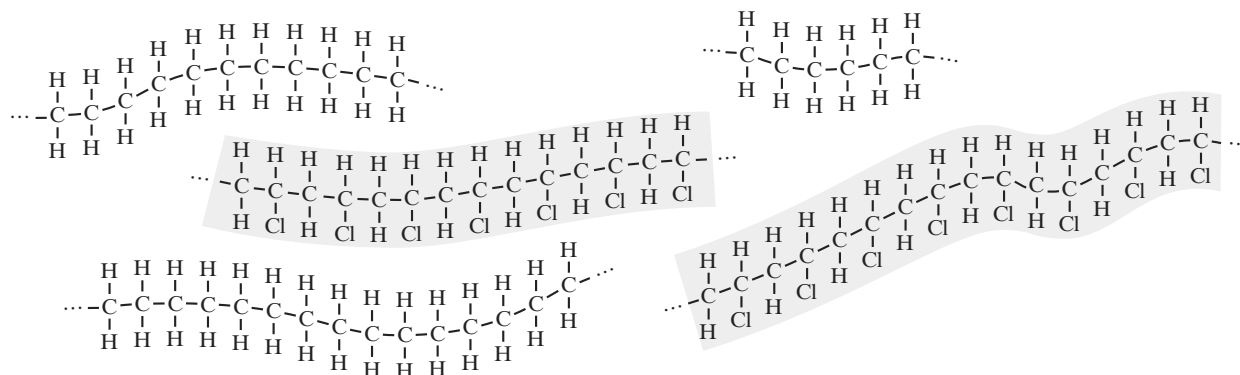



Figura 13.4 Uma blenda de polietileno e policloreto de vinila é semelhante a uma liga metálica com solubilidade sólida limitada.

de fenol, mas esse número é suficiente para gerar uma **estrutura molecular em rede** tridimensional, ao contrário da estrutura linear do polietileno. A Figura 13.7 ilustra essa estrutura em rede. A terminologia aqui vem da estrutura do vidro inorgânico, discutida na Seção 12.2. A quebra dos arranjos em rede do tetraedro de sílica por modificadores de rede produziu um vidro substancialmente 'mais mole'. De modo semelhante, os polímeros lineares são 'mais moles' do que os polímeros em rede. Uma diferença fundamental entre os 'polímeros' de silicato e os materiais orgânicos deste capítulo é que os silicatos contêm ligações predominantemente primárias, fazendo com que haja um comportamento viscoso em temperaturas substancialmente mais altas. Deve-se observar que um monômero bifuncional produzirá uma molécula linear por processos de crescimento em cadeia ou crescimento em estágios, e um monômero polifuncional produzirá uma estrutura em rede por qualquer um desses processos.

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.1

Uma amostra de polietileno tem um peso molecular médio de 25.000 uma. Qual é o grau de polimerização, n, da molécula de polietileno 'média'?

SOLUÇÃO

$$n = \frac{\text{peso molar} \left(C_2H_4 \right)_n}{\text{peso molar } C_2H_4}$$

Usando os dados do Apêndice 1, obtemos

$$n = \frac{25.000 \text{ uma}}{[2(12,01) + 4(1,008)] \text{ uma}}$$

$$= 891$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.2

Quanto H_2O_2 precisa ser acrescentado ao etileno para gerar um grau médio de polimerização de 750? Considere que todo o H_2O_2 se desassocia em grupos OH que servem como terminais para as moléculas, e expresse a resposta em percentual em peso.

SOLUÇÃO

Com relação à Figura 13.2, observamos que existe uma molécula de H_2O_2 (= dois grupos OH) por molécula de polietileno. Assim,

$$\% \text{ p } H_2O_2 = \frac{\text{peso molar } H_2O_2}{750 \times (\text{peso molar } C_2H_4)} \times 100$$

Usando os dados do Apêndice 1, temos

$$\% \text{ p } H_2O_2 = \frac{2(1,008) + 2(16,00)}{750[2(12,01) + 4(1,008)]} \times 100$$

$$= 0,162\% \text{ p}$$

Figura 13.5 A polimerização do formaldeído para formar poliacetal. (Compare com a Figura 13.1.)

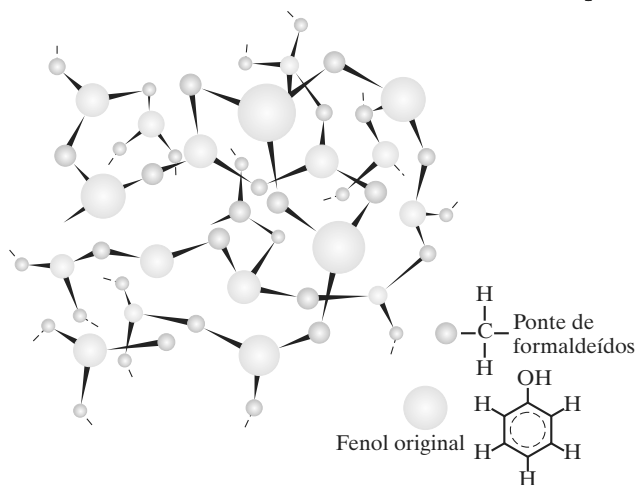



Figura 13.7 Depois de vários estágios da reação, como a da Figura 13.6, os meros polifuncionais formam uma estrutura molecular em rede tridimensional. (De L. H. Van Vlack., 4. ed., Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1980.)

Formaldeído

Fenóis

$+ H_2O$

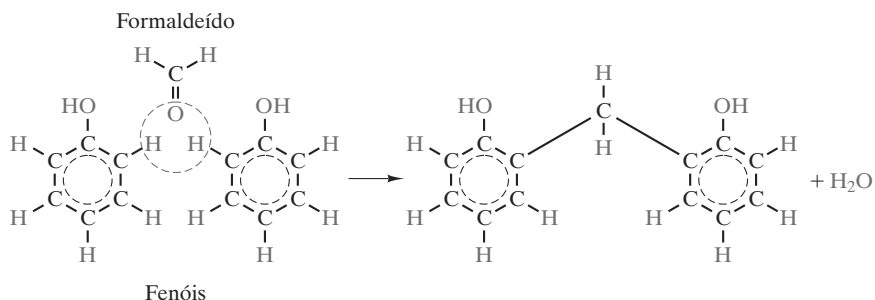



Figura 13.6 Um único primeiro estágio na formação do fenol-formaldeído por um processo de crescimento em estágios (polimerização por condensação). Uma molécula de água é o produto da condensação.

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.3

Um copolímero regular de etileno e cloreto de vinila contém meros alternados de cada tipo. Qual é o percentual em peso do etileno nesse copolímero?

SOLUÇÃO

Como existe um mero de etileno para cada molécula de cloreto de vinila, podemos escrever

$$\% \text{ p etileno} = \frac{\text{peso molar } C_2H_4}{\text{peso molar } (C_2H_4 + C_2H_3Cl)} \times 100.$$

Usando os dados do Apêndice 1, descobrimos que % p etileno

$$= \frac{[2(12{,}01) + 4(1{,}008)] \times 100}{[2(12{,}01) + 4(1{,}008)] + [2(12{,}01) + 3(1{,}008) + 35{,}45]}$$

$= 31{,}0\%$ p

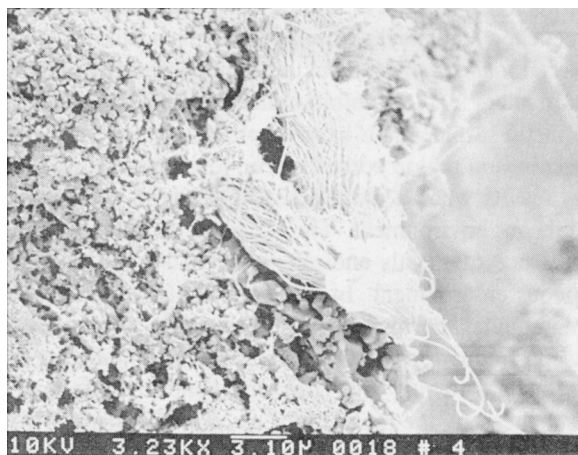
O MUNDO DOS MATERIAIS

Colágeno – O polímero do próprio corpo

A hidroxiapatita (HA), um material cerâmico 'desenvolvido' pelo corpo para sua estrutura esquelética, foi descrita no capítulo anterior. O osso, na verdade, é um material complexo, com uma fase polimérica orgânica chamada *colágeno*, que compreende 36% do peso total do osso. O colágeno é uma proteína e o material estrutural mais abundante nos corpos dos mamíferos (veja a foto). Embora haja mais de uma dúzia de formas de colágeno (diferenciadas por seqüências particulares de aminoácidos nas moléculas poliméricas), o colágeno no osso é do Tipo I, a mesma forma encontrada na pele, nos tendões e nos ligamentos. A hierarquia complicada da estrutura no colágeno do Tipo I (veja a ilustração) começa com uma estrutura molecular em hélice tripla, que leva a uma geometria de fibrila e um ordenamento das fibrilas em um padrão em faixas de 64 nm.

As fibrilas não são mecanicamente independentes, mas conectadas por um entrelaçamento molecular.

À medida que o material estrutural osso é biologicamente 'desenvolvido', o colágeno desempenha um papel importante na formação da fase cerâmica, HA. Aparentemente, a precipitação inicial dos cristais minerais é parcialmente catalisada pelos elementos da estrutura do colágeno. Então, os cristais iniciais crescem nas faixas de colágeno e, subseqüentemente, espalham-se pelo arcabouço de colágeno.

Conforme observado na discussão sobre a HA no capítulo anterior, o comportamento mecânico do osso não pode ser descrito de maneira adequada como simplesmente o da cerâmica individual ou dos componentes poliméricos, ou ainda sua média ponderada. Sempre se deve ter em vista o fato de que o osso é um tecido vivo, com a capacidade de se reparar e remodelar. O polímero natural colágeno desempenha um papel central nessa função. No próximo capítulo, uma caixa como esta ilustrará como as fontes sintéticas dos componentes mineral e polimérico estão sendo combinadas para fornecer substitutos para o osso em aplicações ortopédicas.

Um emaranhado fibroso de colágeno natural aparece ligado à superfície de grânulos de HA sintética em um implante biocerâmico. [De J. P. McIntyre, J. F. Shackelford, M. W. Chapman e R. R. Pool. *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 70 1499 (1991).]

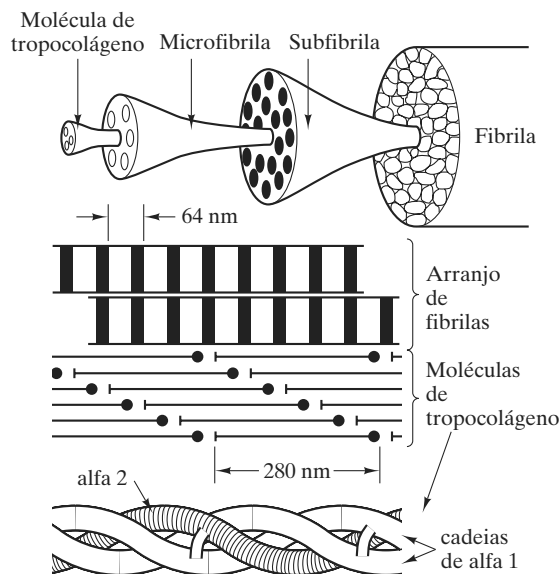



Ilustração esquemática da estrutura polimérica do colágeno no osso. (De R. B. Martin, "Bone as a Ceramic Composite Material", in *Bioceramics — Applications of Ceramic and Glass Materials in Medicine*, J. F. Shackelford (ed.), Suíça: Trans Tech Publications, 1999.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.4

Calcule o peso molecular de uma molécula de poliacetal com um grau de polimerização de 500.

SOLUÇÃO

peso molecular $(CH_2O)_n = n$ (peso molecular CH_2O).

Usando os dados do Apêndice 1, obtemos

peso molecular $(CH_2O)_n$

$= 500[12,01 + 2(1,008) + 16,00]$ uma

$= 15.010$ uma

PROBLEMA PRÁTICO 13.1

Qual seria o grau de polimerização de um PVC com peso molecular médio de 25.000 uma? (Veja o Exemplo de Problema 13.1.)

PROBLEMA PRÁTICO 13.2

Quanto H_2O_2 deve ser acrescentado ao etileno para produzir um grau médio de polimerização de **(a)** 500 e **(b)** 1.000? (Veja o Exemplo de Problema 13.2.)

PROBLEMA PRÁTICO 13.3

Qual seria o percentual molar de etileno e cloreto de vinila em um copolímero irregular que contém 50% p de cada componente? (Veja o Exemplo de Problema 13.3.)

PROBLEMA PRÁTICO 13.4

Calcule o grau de polimerização para uma molécula de poliacetal com um peso molecular de 25.000 uma. (Veja o Exemplo de Problema 13.4.)

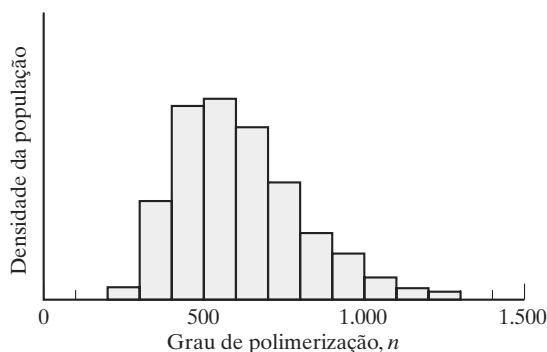



Figura 13.8 Distribuição estatística dos comprimentos moleculares em determinado polímero, conforme indicados por *n*, o grau de polimerização.

13.2 Características estruturais dos polímeros

O primeiro aspecto da estrutura polimérica que precisa ser especificado é o comprimento da molécula. Por exemplo, qual é o comprimento de *n* em $(C_2H_4)_n$? Em geral, *n* é chamado de **grau de polimerização**. Normalmente, ele é determinado a partir da medida de propriedades físicas, como viscosidade e espalhamento de luz. Para polímeros comerciais típicos, *n* pode variar de aproximadamente 100 a 1.000, mas, para determinado polímero, o grau de polimerização representa uma média. Como você poderia supor, dada a natureza dos mecanismos de crescimento em cadeia e em estágios, a extensão do processo de crescimento molecular varia de uma molécula para outra. O resultado é uma distribuição estatística de comprimentos moleculares conforme mostra a Figura 13.8. Diretamente relacionado ao comprimento molecular está o peso molecular, que é simplesmente o grau de polimerização (*n*) vezes o peso molecular do mero individual. Mais complexo é o conceito de comprimento molecular. Para estruturas em rede, por definição, não existe uma medida de comprimento unidimensional significativa. Para estruturas lineares, existem dois desses parâmetros. O primeiro é o **comprimento da raiz quadrada da média dos quadrados**, $\bar{L}$, dado por

$$\bar{L} = l\sqrt{m} \tag{13.4}$$

onde *l* é o comprimento de uma ligação simples no esqueleto da cadeia do hidrocarboneto, e *m* é o número de ligações. A Equação 13.4 resulta da análise estatística de uma cadeia linear livremente contorcida, con-

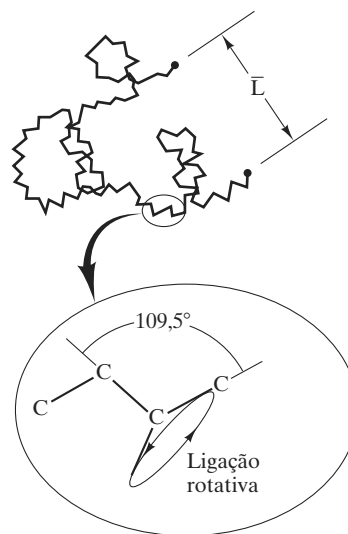



Figura 13.9 O comprimento da cadeia molecular contorcida é dado pela Equação 13.4, devido à livre rotação do ângulo da ligação C–C–C de 109,5°.

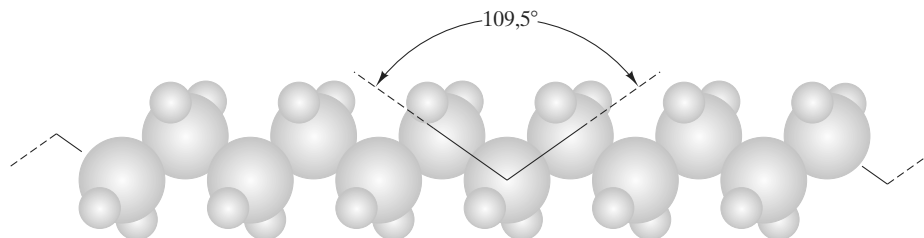



Figura 13.10 Geometria de 'dente de serra' de uma molécula totalmente estendida. Os comprimentos relativos dos átomos de carbono e hidrogênio aparecem na configuração do polietileno.

forme ilustra a Figura 13.9. Cada ângulo de ligação entre três átomos C adjacentes é de aproximadamente 109,5° (conforme discutimos no Capítulo 2), mas, como podemos ver na Figura 13.9, esse ângulo pode ser rotacionado livremente no espaço. O resultado é a configuração molecular contorcida e enrolada. O comprimento da raiz quadrada da média dos quadrados representa o comprimento efetivo da molécula linear conforme sua presença no sólido polimérico. O segundo parâmetro de comprimento é hipotético, no qual a molécula é estendida para a forma mais reta possível (sem distorcer o ângulo das ligações),

$$L_{\text{est}} = ml \operatorname{sen} \frac{109,5^{\circ}}{2} \qquad (13.5)$$

onde L_{est} é o **comprimento estendido**. A geometria de 'dente de serra' da molécula estendida é ilustrada na Figura 13.10. Para polímeros bifuncionais lineares típicos, como polietileno e PVC, existem dois comprimentos de ligação por mero, ou

$$m = 2n \qquad (13.6)$$

onde n é o grau de polimerização.

Em geral, a rigidez e o ponto de fusão dos polímeros aumentam com o grau de polimerização. Assim como qualquer generalização, pode haver exceções importantes. Por exemplo, o ponto de fusão do náilon não muda com o grau de polimerização. Esse fato conduz a uma regra prática muito útil; ou seja, a rigidez e o ponto de fusão aumentam à medida que a complexidade da estrutura molecular aumenta. Por exemplo, a estrutura do fenol-formaldeído da Figura 13.6 produz um polímero rígido, até mesmo frágil. Ao contrário, a estrutura linear do polietileno, na Figura 13.2, produz um material relativamente mole. Os alunos de engenharia civil deverão estimar a rigidez de uma estrutura com muitos elementos cruzados. A estrutura em rede tem a resistência das ligações covalentes que ligam todos os meros adjacentes. A estrutura linear possui ligação covalente apenas ao longo da espinha dorsal da cadeia. Somente ligações secundárias (van der Waals) fracas mantêm juntas as moléculas adjacentes. As moléculas são relativamente livres para deslizar umas sobre as outras, conforme discutimos na Seção 6.1. Agora, vamos explorar uma série de características estruturais que aumentam a complexidade das moléculas lineares e as trazem para mais perto da natureza da estrutura em rede.

Vamos começar com a cadeia de hidrocarbonetos idealmente simples do polietileno (Figura 13.11a). Substituindo alguns átomos de hidrogênio por grandes grupos laterais (R), tem-se uma molécula menos simétrica. O posicionamento dos grupos laterais pode ser regular e com todos eles em um mesmo lado, ou **isotático** (Figura 13.11b), ou o posicionamento dos

```
   H H H H H H H H H H H H H H H H H H H H
···C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-···
   H H H H H H H H H H H H H H H H H H H H
                   (a)

   H H H H H H H H H H H H H H H H H H H H
···C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-···
   H | H | H | H | H | H | H | H | H | H |
     R   R   R   R   R   R   R   R   R   R
                   (b)

     R       R       R       R       R
   H | H H H | H H H | H H H | H H H | H H
···C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-···
   H H H | H H H | H H H | H H H | H H H |
         R       R       R       R       R
                   (c)

     R   R       R               R
   H | H | H H H | H H H H H H H | H H H H
···C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-···
   H H H H H | H H H | H | H | H H H | H |
             R       R   R   R       R   R
                   (d)
```

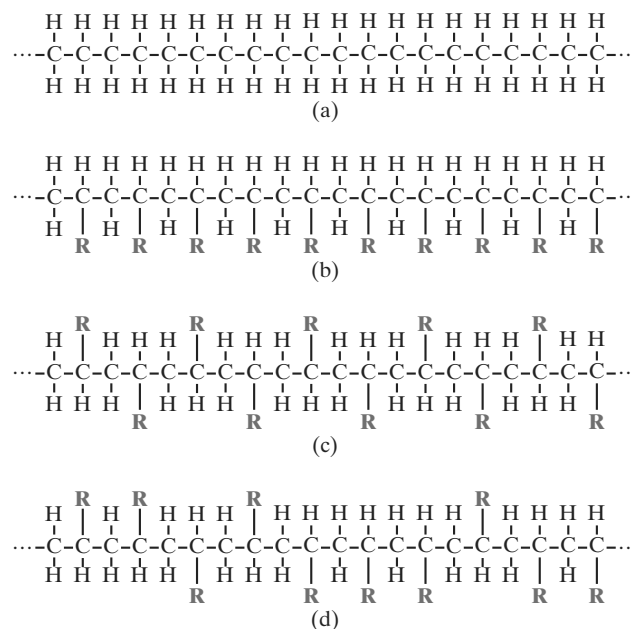



Figura 13.11 (a) A molécula simétrica de polietileno. (b) Uma molécula menos simétrica é produzida substituindo-se um H em cada mero por um grande grupo lateral, R. A estrutura isotática tem todos os R de um só lado. (c) A estrutura sindiotática apresenta os grupos R alternados regularmente em lados opostos. (d) A estrutura menos simétrica é a atática, na qual os grupos laterais se alternam aleatoriamente em lados opostos. O aumento de irregularidade diminui a cristalinidade, enquanto aumenta a rigidez e o ponto de fusão. Quando R = CH_3, as partes (b)-(d) ilustram diversas formas de polipropileno. (Pode-se observar que essas ilustrações podem ser imaginadas como 'vistas superiores' das representações mais pictóricas da Figura 13.10.)

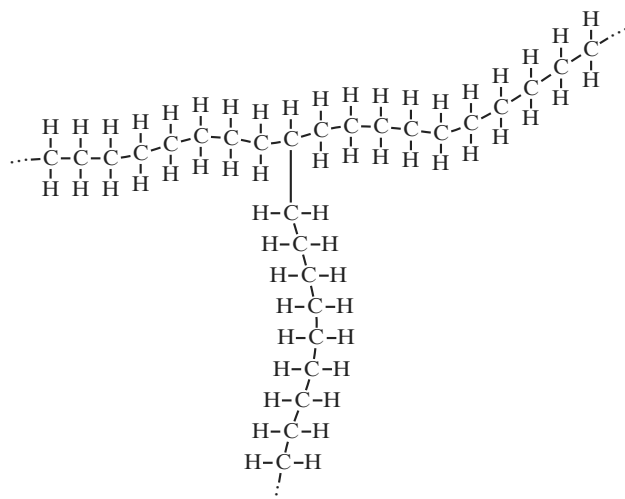



Figura 13.12 A ramificação envolve a inclusão de uma molécula polimérica à lateral da cadeia molecular principal.

grupos pode ser alternado entre lados opostos, ou **sindiotático** (Figura 13.11c). Uma molécula ainda menos simétrica é a forma **atática** (Figura 13.11d), onde os grupos laterais são posicionados aleatoriamente. Para $R = CH_3$, a Figura 13.11b a d representa o polipropileno. À medida que os grupos laterais tornam-se maiores e mais irregulares, a rigidez e o ponto de fusão tendem a aumentar por dois motivos. Primeiro, os grupos laterais servem como barreiras para o deslizamento molecular. Em contraste, as moléculas de polietileno (Figura 13.11a) podem deslizar umas sobre as outras facilmente sob uma tensão aplicada. Segundo, o aumento do comprimento e da complexidade do grupo lateral leva a maiores forças de ligação secundárias entre moléculas adjacentes (veja o Capítulo 2).

Uma extensão do conceito da inclusão de grandes grupos laterais é a adição de uma molécula polimérica à lateral da cadeia. Esse processo, chamado de *ramificação*, é ilustrado na Figura 13.12. Ele pode ocorrer como uma flutuação no processo de crescimento em cadeia ilustrado pela Equação 13.1 (onde um hidrogênio mais atrás na cadeia é extraído por um radical livre) ou como resultado de um agente aditivo que remove um hidrogênio, permitindo que o crescimento em cadeia comece nesse local. A transição completa da estrutura linear para a estrutura em rede é produzida pela formação de *ligações cruzadas*, ou entrelaçamento, como mostra a Figura 6.46, que ilustra a **vulcanização**. Borrachas são os exemplos mais comuns de ligações cruzadas. O mero de isopreno bifuncional ainda contém uma ligação dupla após a polimerização inicial, o que permite a ligação covalente de um átomo de enxofre com dois meros adjacentes. O grau de entrelaçamento é controlado pela quantidade de enxofre adicionado. Isso permite que se controle o comportamento da borracha desde um material pegajoso até um material resistente e elástico e, finalmente, até um produto duro e frágil, à medida que o conteúdo de enxofre é aumentado.

Nos capítulos 3 e 4, apontamos que a complexidade das estruturas moleculares com cadeia longa leva a estruturas cristalinas complexas e um grau significativo de estruturas não-cristalinas em materiais comerciais. Agora, podemos comentar que o grau de cristalinidade diminuirá com o aumento de complexidade estrutural, discutido nesta seção. Por exemplo, a ramificação no polietileno pode reduzir a cristalinidade de 90% para 40%. Um polipropileno isotático pode ser 90% cristalino, enquanto o polipropileno atático é quase todo amorfo. O controle da estrutura polimérica tem sido um componente essencial no desenvolvimento de polímeros que competem com os metais em várias aplicações de projeto de engenharia.

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.5

Uma amostra de polietileno tem um grau de polimerização médio de 750.

(a) Qual é o comprimento contorcido?

(b) Determine o comprimento estendido de uma molécula média.

SOLUÇÃO

(a) Usando as equações 13.4 e 13.6, temos

$$\overline{L} = l\sqrt{2n}.$$

Pela Tabela 2.2, $l = 0{,}154$ nm, gerando

$$\overline{L} = (0{,}154 \text{ nm})\sqrt{2(750)}$$
$$= 5{,}96 \text{ nm}.$$

(b) Usando as equações 13.5 e 13.6, obtemos

$$L_{est} = 2nl \text{ sen}\frac{109{,}5^\circ}{2}$$
$$= 2(750)(0{,}154 \text{ nm})\text{sen}\frac{109{,}5^\circ}{2}$$
$$= 189 \text{ nm}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.6

Vinte gramas de enxofre são acrescentados a 100 g de isopreno. Qual é a fração máxima de sítios para formação de ligações cruzadas que poderiam ser conectados?

SOLUÇÃO

Conforme ilustrado na Figura 6.46, o entrelaçamento completo envolve dois átomos de S para dois meros de isopreno (ou seja, 1 S: 1 isopreno). A quanti-

dade de enxofre necessária para o entrelaçamento completo de 100 g de isopreno seria

$$m_s = \frac{\text{peso molecular S}}{\text{peso molecular isopreno}} \times 100 \text{ g}$$

Usando os dados do Apêndice 1, temos

$$m_s = \frac{32,06}{5(12,01)+8(1,008)} \times 100 \text{ g}$$

$$= 47,1$$

Supondo que todos os 20 g de S acrescentados nesse caso participem da formação de ligações cruzadas, descobrimos que a fração máxima de sítios de entrelaçamento será

$$\text{fração} = \frac{\text{quantidade de S acrescentada}}{\text{quantidade de S no sistema totalmente entrelaçado}}$$

$$= 20 \text{ g} / 47,1 \text{ g} = 0,425$$

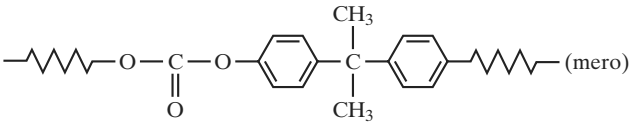
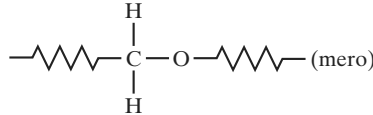
PROBLEMA PRÁTICO 13.5

No Exemplo de Problema 13.5, comprimentos moleculares contorcidos e estendidos são calculados para um polietileno com grau de polimerização de 750. Se o grau de polimerização desse material for aumentado em um terço (para n = 1.000), em qual porcentagem serão aumentados **(a)** o comprimento contorcido e **(b)** o comprimento estendido?

PROBLEMA PRÁTICO 13.6

Uma fração dos sítios para formação de ligações cruzadas é calculada no Exemplo de Problema 13.6. Que número real de sítios esse cálculo representa nos 100 g de isopreno?

13.3 Polímeros termoplásticos

Polímeros termoplásticos se tornam moles e deformáveis sob aquecimento, o que é característico das moléculas poliméricas lineares (incluindo aquelas que são ramificadas, mas não cruzadas). A plasticidade em altas temperaturas se deve à capacidade de as moléculas deslizarem umas sobre as outras, que é outro exemplo de um processo ativado termicamente, ou de Arrhenius. Nesse sentido, os materiais termoplásticos são semelhantes aos metais, que ganham ductilidade em altas temperaturas (por exemplo, deformação por fluência). Deve-se observar que, assim como os metais, a ductilidade dos polímeros termoplásticos é reduzida pelo resfriamento. A principal distinção entre termoplásticos e metais é o que queremos dizer com 'altas' temperaturas. A ligação secundária, que precisa ser superada para deformar os termoplásticos, pode permitir a deformação substancial por volta de 10 °C para termoplásticos comuns. No entanto, a ligação metálica geralmente restringe a deformação por fluência a temperaturas próximas de 1.000 °C nas ligas típicas.

Embora, em geral, não se espere que os polímeros possam reproduzir totalmente o comportamento mecânico das ligas metálicas tradicionais, um grande esforço tem sido feito para produzir alguns polímeros com resistência e rigidez suficientes para serem sérios candidatos a aplicações estruturais, outrora dominada por metais. Esses polímeros são indicados na Tabela 13.1 como **polímeros de engenharia**, os quais mantêm boa resistência e rigidez até 150-175 °C. Na verdade, as categorias são de certa forma arbitrárias. O náilon de fibra têxtil de 'uso geral' também é um exemplo pioneiro de um polímero de engenharia, e ele continua a ser o mais importante. Estima-se que a indústria tenha desenvolvido mais de meio milhão de projetos de peças de polímero de engenharia especificando o náilon. Os outros membros da família de polímeros de engenharia fazem parte de uma lista em constante expansão. A importância desses materiais para engenheiros de projeto vai além de sua porcentagem relativamente pequena do mercado total de polímeros, conforme indicado pela Tabela 13.1. Apesar disso, a maior parte desse mercado é dedicada aos materiais conhecidos como *polímeros de uso geral*, que incluem os diversos filmes, tecidos e materiais de embalagem que fazem parte da vida diária. Os valores de *porcentagem de mercado* para polímeros de engenharia na Tabela 13.1 são afetados por essas aplicações 'do dia-a-dia'. As fatias de mercado para náilon e poliéster incluem seus principais usos como fibras têxteis, que é o motivo para a maior fatia de mercado do poliéster, embora o náilon seja um substituto mais comum para o metal. A Tabela 13.1 inclui alguns dos nomes comerciais de produtos mais familiares, além dos nomes químicos dos polímeros.

O polietileno, termoplástico mais comum, é subdividido em *polietileno de baixa densidade* (LDPE), *polietileno de alta densidade* (HDPE) e *polietileno de ultra-alto peso molecular* (UHMWPE). O LDPE tem muito mais ramificações de cadeia do que o HDPE, que é essencialmente linear. O UHMWPE possui cadeias muito longas, lineares. O aumento da linearidade e do comprimento da cadeia tende a aumentar o ponto de fusão e melhorar as propriedades físicas e mecânicas do polímero, devido à maior cristalinidade possível na morfologia do polímero. O *polietileno linear de baixa densidade* (LLDPE) é um copolímero com oleifinas α e possui menos ramificações de cadeia e propriedades melhores que as do LDPE. HDPE e UHMWPE são dois bons exemplos de polímeros de engenharia, embora o polietileno como um todo seja um polímero de uso geral. Observe que o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) é um exemplo importante

Tabela 13.1 Alguns polímeros termoplásticos comuns

Nome	Monômero	Aplicações típicas	Porcentagem do mercado (baseada em peso)[a]
Polímeros de uso geral			
Polietileno	$HHC{=}CHH$	Lâmina transparente, garrafas	29
Policloreto de vinila	$HHC{=}CHCl$	Pisos, tecidos, filmes	14
Polipropileno	$HHC{=}CH(CH_3)$	Lâmina, cano, invólucros	13
Poliestireno[b]	$HHC{=}CH(C_6H_5)$	Recipientes, espumas	6
Poliéster, tipo termoplástico [p. ex., polietileno tereftalato (PET), Dacron[c] (fibra), Mylar[c] (filme)]	$HO-CH_2-CH_2-O-H \quad HO-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OH$	Fita magnética, fibras, filmes	5
Náilons	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \quad HO-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-OH$	Tecido, corda, engrenagens, peças de máquina	1
Acrílicos (por exemplo, polimetil metacrilato, Lucite[c])	$HHC{=}C(CH_3)-C(=O)-O-CH_3$	Janelas	1
Celulósicos	anel: C(CH₂OH)–O–C(H)–C(H)(OH)–C(H)(OH)–C(H) ligado por C– (mero de celulose)	Fibras, filmes, revestimentos, explosivos	<1

Tabela 13.1 *Continuação*

Nome	Monômero	Aplicações típicas	Porcentagem do mercado (baseada em peso)[a]
Polímeros de engenharia			
ABS	$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$ Acrilonitrila (enxerto) $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ Butadieno (cadeia) $H_2C{=}CH{-}C_6H_5$ (anel benzênico[b]) Estireno (enxerto)	Bagagem, telefones	2
Policarbonatos (p. ex. Lexan[d])	$\sim{-}O{-}C(=O){-}O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}\sim$ (mero)	Peças de máquina, hélices	1
Acetatos	$\sim{-}CH_2{-}O{-}\sim$ (mero), com C ligado a H e H	Ferramentas, engrenagens	<1
Fluoroplásticos (por exemplo, politetrafluoretileno, Teflon[c])	$F_2C{=}CF_2$	Artigos para produtos químicos, retentores, buchas, vedações	<1
Elastômeros termoplásticos (por exemplo, tipo poliéster)	$HO[(CH_2)_4O]_{n\sim14}$ + $CH_3OOC{-}C_6H_4{-}COOCH_3$ + $HO(CH_2)_4OH$ + $CH_3OOC{-}C_6H_4{-}COOCH_3$	Calçados esportivos, acoplamentos, tubulações	1

[a] Vendas nos Estados Unidos e Canadá, da listagem em *Modern Plastics*, janeiro de 1998.

[b] ⬡ (anel benzênico) é benzeno C_6H_5.

[c] Marca comercial, Du Pont.

[d] Marca comercial, General Electric.

de copolímero, conforme discutimos na Seção 13.1. O ABS é um **copolímero por enxerto**, ao contrário do copolímero em bloco, mostrado na Figura 13.3. Cadeias de acrilonitrila e estireno são 'enxertadas' na cadeia polimérica principal, composta de polibutadieno.

Uma terceira categoria de materiais na Tabela 13.1 é a dos **elastômeros termoplásticos**. **Elastômeros** são polímeros com comportamento mecânico semelhante à borracha natural. A deformação elastomérica foi discutida na Seção 6.6. As borrachas sintéticas tradicionais se tornam, sob vulcanização, polímeros termofixos, conforme discutido na próxima seção. Os elastômeros termoplásticos relativamente novos são basicamente compósitos de domínios elastoméricos rígidos em uma matriz relativamente mole de um polímero termoplástico cristalino. Uma vantagem importante dos elastômeros termoplásticos é a conveniência de processamento pelas técnicas termoplásticas tradicionais, incluindo o fato de eles serem recicláveis.

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.7

Um copolímero de ABS contém frações em peso iguais de cada componente polimérico. Qual é a fração molar de cada componente?

SOLUÇÃO

Suponha que 100 g de copolímero gere 33,3 g de cada componente (acrilonitrila, butadieno e estireno). Usando informações da Tabela 13.1 e do Apêndice 1, temos

$$\text{mols A} = \frac{33{,}3 \text{ g}}{[3(12{,}01) + 3(1{,}008) + 14{,}01] \text{ g/mol}} = 0{,}628 \text{ mol},$$

$$\text{mols B} = \frac{33{,}3 \text{ g}}{[4(12{,}01) + 6(1{,}008)] \text{ g/mol}} = 0{,}616 \text{ mol},$$

e

$$\text{mols S} = \frac{33{,}3 \text{ g}}{[8(12{,}01) + 8(1{,}008)] \text{ g/mol}} = 0{,}320 \text{ mol}$$

Nota: Existem seis átomos de carbono e cinco de hidrogênio associados ao anel de benzeno da Tabela 13.1, gerando

$$\text{fração molar A} = \frac{0{,}628 \text{ mol}}{(0{,}628 + 0{,}616 + 0{,}320) \text{ mol}} = 0{,}402,$$

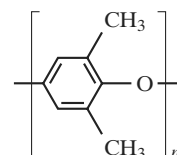
$$\text{fração molar B} = \frac{0{,}616 \text{ mol}}{(0{,}628 + 0{,}616 + 0{,}320) \text{ mol}} = 0{,}394$$

e

$$\text{fração molar S} = \frac{0{,}320 \text{ mol}}{(0{,}628 + 0{,}616 + 0{,}320) \text{ mol}} = 0{,}205$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.8

Uma liga de náilon e óxido de polifenileno (PPO) produz um polímero de engenharia com resiliência melhorada e módulo em alta temperatura comparado ao náilon padrão. Dado que o PPO é

CH_3
O
CH_3 n

calcule o peso molecular do mero de PPO.

SOLUÇÃO

O símbolo hexagonal representa um anel de seis átomos de carbono. O número total de átomos de carbono, então, é 6 + 2 = 8. Existe um total de oito átomos de hidrogênio (incluindo dois implícitos nos cantos não marcados do anel de carbono) e, naturalmente, somente um átomo de oxigênio. O peso molecular correspondente é

$$\text{peso molecular mero} = [8(12{,}01) + 8(1{,}008) + 16{,}00] \text{ uma} = 120{,}1 \text{ uma}$$

PROBLEMA PRÁTICO 13.7

Calcule as frações em peso para um copolímero de ABS que tenha frações molares iguais de cada componente. (Veja o Exemplo de Problema 13.7.)

PROBLEMA PRÁTICO 13.8

Qual seria o peso molecular de um polímero de PPO com grau de polimerização de 700? (Veja o Exemplo de Problema 13.8.)

13.4 Polímeros termofixos

Polímeros termofixos são o oposto dos termoplásticos. Eles se tornam duros e rígidos sob aquecimento. Diferentemente dos polímeros termoplásticos, esse fenômeno não se perde com o resfriamento, que é

característico das estruturas moleculares em rede formadas pelo mecanismo de crescimento em estágios. Os estágios da reação química são acentuados pelas temperaturas mais altas e irreversíveis; ou seja, a polimerização permanece sob resfriamento. Produtos termofixos podem ser removidos do molde na temperatura de fabricação (normalmente, 200 a 300 °C). Ao contrário, os termoplásticos precisam ser resfriados no molde para se evitar deformações. Polímeros termofixos comuns são ilustrados na Tabela 13.2, subdividida em duas categorias: termofixos e elastômeros. Nesse caso, termofixo refere-se a materiais que compartilham com os polímeros de engenharia da Tabela 13.1 resistência e dureza significativas, de modo que são substitutos comuns dos metais. Contudo, os termofixos têm as desvantagens de não serem recicláveis e, em geral, terem técnicas de processamento menos variáveis. Conforme observamos na seção anterior, os elastômeros tradicionais são copolímeros termofixos. Diversos exemplos importantes são listados na Tabela 13.2. Novamente, alguns nomes comerciais familiares são indicados. Além das muitas aplicações encontradas na Tabela 13.1, como filmes, espumas e revestimentos, a Tabela 13.2 inclui a importante aplicação como **adesivos**. O adesivo serve para unir as superfícies de dois sólidos (aderentes) por forças secundárias semelhantes àquelas entre as cadeias moleculares nos termoplásticos. Se a camada adesiva for fina e contínua, o material aderente normalmente falhará antes do adesivo.

Finalmente, também pode ser observado que os **copolímeros em rede** podem ser formados de modo semelhante aos copolímeros em bloco e por enxerto, já discutidos para os termoplásticos. O copolímero em rede resulta da polimerização de uma combinação de mais de uma espécie de monômeros polifuncionais.

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.9

Amostras metalúrgicas a serem polidas para microscopia óptica normalmente são montadas em um cilindro de fenol-formaldeído, um polímero termofixo. Devido à estrutura em rede tridimensional, o polímero é basicamente uma molécula grande. Qual seria o peso molar de um cilindro de 10 cm^3 desse polímero? (A densidade do fenol-formaldeído é 1,4 g/cm^3.)

SOLUÇÃO

Em geral, a molécula de fenol é trifuncional (ou seja, um fenol é conectado a três outros fenóis por três pontes de formaldeído). Uma ponte desse tipo aparece na Figura 13.6. Uma rede de pontes trifuncionais é mostrada na Figura 13.7.
Como cada ponte de formaldeído é compartilhada por dois fenóis, a razão geral de fenol para formaldeído que precisa reagir para formar a estrutura tridimensional da Figura 13.6 é 1: $\frac{3}{2}$ ou 1:1,5. Como cada reação de formaldeído produz uma molécula de H_2O, podemos escrever que

$$\text{1 fenol} + \text{1,5 formaldeído} \rightarrow$$
$$\text{1 mero de fenol-formaldeído} + 1{,}5\ H_2O \uparrow$$

Desse modo, podemos calcular o peso molar do mero como

$$\begin{aligned}(\text{peso molar})_{\text{mero}} &= (\text{peso molar})_{\text{fenol}} + 1{,}5(\text{peso molar})_{\text{formaldeído}} \\ &\quad - 1{,}5(\text{peso molar})H_2O \\ &= [6(12{,}01) + 6(1{,}008) + 16{,}00] \\ &\quad + 1{,}5[12{,}01 + 2(1{,}008) + 16{,}00] \\ &\quad - 1{,}5[2(1{,}008) + 16{,}00] \\ &= 112{,}12 \text{ uma}\end{aligned}$$

A massa do polímero em questão é

$$\begin{aligned}m = \rho V &= 1{,}4 \text{ g/cm}^3 \times 10 \text{ cm}^3 \\ &= 14 \text{ g}\end{aligned}$$

Portanto, o número de meros no cilindro é

$$\begin{aligned}n &= 14 \text{ g} / 112{,}12 \text{ g}/6{,}023 \times 10^{23} \text{ meros} \\ &= 7{,}52 \times 10^{22} \text{ meros}\end{aligned}$$

ocasionando um peso molar de

$$\begin{aligned}\text{peso molar} &= 7{,}52 \times 10^{22} \text{ meros} \times 112{,}12 \text{ uma/mero} \\ &= 8{,}43 \times 10^{24} \text{ uma}\end{aligned}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.10

Um anel de borracha é feito de um elastômero com partes equimolares de fluoreto de polivinilideno e hexafluoropropileno. Calcule a fração em peso de cada polímero.

SOLUÇÃO

Usando as informações da Tabela 13.2 e do Apêndice 1, temos
peso molar fluoreto de polivinilideno

$$\begin{aligned}&= [2(12{,}01) + 2(1{,}008) + 2(19{,}00)] \text{ uma} \\ &= 64{,}04 \text{ uma}\end{aligned}$$

e

peso molar hexafluoropropileno

$$\begin{aligned}&= [3(12{,}01) + 6(19{,}00)] \text{ uma} \\ &= 150{,}0 \text{ uma}\end{aligned}$$

As frações em peso são, então,

fração em peso de fluoreto de polivinilideno

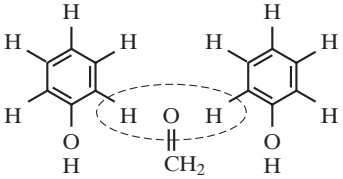
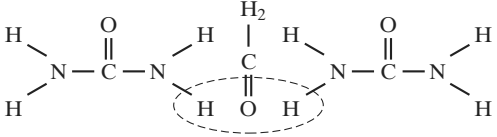
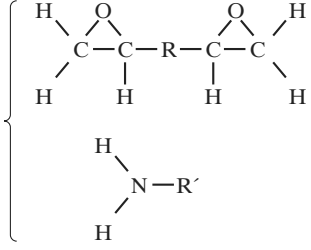
Tabela 13.2 Alguns polímeros termofixos comuns

Nome	Monômero	Aplicações típicas	Porcentagem do mercado (baseada em peso)[a]
Termofixos			
Poliuretano, também termoplástico	OCN—R—NCO + HO—R'—OH (diisocianato) (*R* e *R´* são moléculas polifuncionais complexas)	Lâmina, tubulação, espuma, elastômeros, fibras	5
Fenólicos (por exemplo, fenol-formaldeído, Bakelite[b])	$C_6H_4(OH)$—H H—C(=O)—H ($O=CH_2$) H—$C_6H_4(OH)$	Equipamento elétrico	4
Amino resinas (por exemplo, uréia-formaldeído)	H_2N—C(=O)—N(H)—H H—$C(H_2)$(=O) H—N(H)—C(=O)—NH_2	Pratos, laminados	2
Poliésteres, tipo termofixo	H_2C—OH / HC—O—H / H_2C—OH HO—C(=O)—$(CH_2)_x$—C(=O)—OH	Compósitos de fibra de vidro, revestimentos	2
Epóxis	H₂C(—O—)CH—R—CH(—O—)CH₂ ; H—N(—H)—R´ (*R* e *R´* são moléculas polifuncionais complexas)	Adesivos, compósitos de fibra de vidro, revestimentos	<1
Elastômeros			
Butadieno/estireno	$H_2C=CH—CH=CH_2$ (butadieno; veja a Tabela 13.1 para o estireno)	Pneus, moldes	6
Isopreno (borracha natural)	$H_2C=C(CH_3)—CH=CH_2$	Pneus, mancais, vedações	3

Tabela 13.2 *Continuação*

Nome	Monômero	Aplicações típicas	Porcentagem do mercado (baseada em peso)[a]
Elastômeros			
Cloropreno (Neoprene[c])	$H_2C=C(Cl)-CH=CH_2$	Mancais estruturais, espuma resistente ao fogo, correias de transmissão	<1
Isobuteno/isopreno	$(CH_3)_2C=CH_2$ (isobuteno; veja acima para isopreno)	Pneus	<1
Silicones	CH_3-SiCl_3 (triclorossilano); $CH_3-Si(OH)_3$, H—O—Si—OH (trihidroxissilano)	Vedações, adesivos	<1
Fluoreto de polivinilideno/hexafluoropropileno (Viton[c])	$F_2C=CH_2$; $F-CF_2-CF=CF_2$	Retentores, anéis de borracha, luvas	<1

[a] Vendas nos Estados Unidos, de listagens em *Modern Plastics* e *Rubber Statistical Bulletin*.
[b] Nome comercial, Union Carbide. ('Bakelite' também é aplicado a outros compostos, como o polietileno.)
[c] Nome comercial, Du Pont.

$$= \frac{64{,}04 \text{ uma}}{(64{,}04 + 150{,}0) \text{ uma}} = 0{,}299$$

e

fração em peso de hexafluoropropileno

$$= \frac{150{,}0 \text{ uma}}{(64{,}04 + 150{,}0) \text{ uma}} = 0{,}701$$

PROBLEMA PRÁTICO 13.9

O peso molar de um produto de fenol-formaldeído é calculado no Exemplo de Problema 13.9. Quanto de água é produzido na polimerização desse produto?

PROBLEMA PRÁTICO 13.10

Para um elastômero semelhante ao do Exemplo de Problema 13.10, calcule a fração molar de cada componente se houver frações em peso iguais de fluoreto de polivinilideno e hexafluoropropileno.

13.5 Aditivos

Copolímeros e blendas foram discutidos na Seção 13.1 como análogos às ligas metálicas. Existem vários outros *aditivos* tipo liga, que, tradicionalmente, têm sido usados na tecnologia de polímeros para fornecer-lhes características específicas.

O **plastificante** é acrescentado para amolecer um polímero. Esse aditivo é essencialmente para uma blenda com um polímero de baixo peso molecular (aproximadamente 300 uma). Observe que um grande acréscimo de plastificante produz um líquido. A tinta comum é um exemplo. A 'secagem' da tinta envolve a evaporação do plasticizante (normalmente

acompanhada pela polimerização e formação de ligação cruzada pelo oxigênio).

Um material de **enchimento**, ou carga, por outro lado, pode fortalecer um polímero, restringindo a mobilidade das cadeias. Em geral, os enchimentos são bastante usados para a substituição de parte do volume do polímero, fornecendo estabilidade dimensional e custo reduzido. São usados materiais relativamente inertes. Alguns exemplos são celulose de fibra curta (um enchimento orgânico) e amianto (um enchimento inorgânico). Cerca de um terço do pneu de automóvel típico é enchimento (ou seja, negro de fumo). **Reforços,** como fibras de vidro, também são classificados como aditivos. Esses reforços são bastante usados nos polímeros de engenharia da Tabela 13.1 para aumentar sua resistência e rigidez, elevando, assim, sua competitividade como substitutos do metal. Os reforços geralmente recebem tratamentos superficiais para garantir boa adesão interfacial com o polímero e, portanto, eficiência máxima na melhoria das propriedades. O uso desses aditivos até um nível de aproximadamente 50% vol produz um material geralmente ainda considerado um polímero. Para acréscimos acima de aproximadamente 50% vol, o material é mais corretamente chamado de compósito. Um bom exemplo de compósito é a fibra de vidro, discutida, com detalhes, no Capítulo 14.

Estabilizadores são aditivos usados para reduzir a degradação do polímero. Eles incluem um complexo conjunto de materiais, devido à grande variedade de mecanismos de degradação (oxidação, térmica e ultravioleta). Como exemplo, o poliisopreno pode absorver até 15% de oxigênio em temperatura ambiente, com suas propriedades elásticas sendo destruídas pelo primeiro 1%. O látex de borracha natural contém grupos fenólicos complexos, que retardam as reações de oxidação em temperatura ambiente. Entretanto, esses antioxidantes naturais não são eficazes em temperaturas elevadas. Assim, estabilizadores adicionais (por exemplo, outros fenóis, aminas ou compostos de enxofre) são acrescentados à borracha a ser aplicada como pneu.

Retardadores de chamas são acrescentados para reduzir a combustibilidade inerente a certos polímeros, como o polietileno. A combustão é simplesmente a reação de um hidrocarboneto com oxigênio acompanhado por liberação substancial de calor. Muitos hidrocarbonetos poliméricos exigem a combustibilidade. Outros, como o PVC, exibem combustibilidade reduzida. A resistência do PVC à combustão aparentemente vem da liberação dos átomos de cloro da cadeia polimérica. Esses halogênios impedem o processo de combustão, terminando as reações da cadeia com radicais livres. Os aditivos que fornecem essa função para polímeros sem halogênio são reagentes que contém cloro, bromo e fósforo.

Corantes são aditivos usados para fornecer cor a um polímero em que a aparência é um fator na seleção de materiais. Dois tipos de corantes são usados, pigmentos e tinturas. **Pigmentos** são materiais insolúveis e coloridos acrescentados em forma de pó. Exemplos típicos são cerâmicas cristalinas como óxido de titânio e silicato de alumínio, embora também existam pigmentos orgânicos. **Tinturas** são corantes solúveis, orgânicos, que podem fornecer cores transparentes. A natureza da cor é discutida com detalhes no Capítulo 16.

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.11

Um polímero de náilon 66 é reforçado com 33% p de fibra de vidro. Calcule a densidade desse polímero de engenharia. (A densidade de um náilon 66 = $1{,}14 \times 10^6$ g/m^3, e a densidade do vidro de reforço = $2{,}54 \times 10^6$ g/m^3.)

SOLUÇÃO

Para 1 kg de produto final, haverá

$$0{,}33 \times 1 \text{ kg} = 0{,}33 \text{ kg vidro}$$

e

$$1 \text{ kg} - 0{,}33 \text{ kg} = 0{,}67 \text{ kg náilon 66}$$

O volume total do produto será

$$V_{\text{produto}} = V_{\text{náilon}} + V_{\text{vidro}}$$

$$= \frac{m_{\text{náilon}}}{\rho_{\text{náilon}}} + \frac{m_{\text{vidro}}}{\rho_{\text{vidro}}}$$

$$= \left(\frac{0{,}67 \text{ kg}}{1{,}14 \times 10^6 \text{ g}} + \frac{0{,}33 \text{ kg}}{2{,}54 \times 10^6 \text{ g}} \right)$$

$$\times \frac{1 \times 10^6 \text{ g}}{1.000 \text{ kg}} = 7{,}18 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

A densidade total do produto final é, então,

$$\rho = \frac{1 \text{ kg}}{7{,}18 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \times \frac{1 \times 10^6 \text{ g}}{1.000 \text{ kg}} = 1{,}39 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

PROBLEMA PRÁTICO 13.11

O Exemplo de Problema 13.11 descreve um polímero de engenharia de alta resistência e alta rigidez. Resistência e rigidez podem ser aumentadas ainda mais por uma 'carga' maior de fibras de vidro. Calcule a densidade de um náilon 66 com 43% p de fibras de vidro.

13.6 Processamento de polímeros

A Tabela 13.3 resume algumas das principais técnicas de processamento para os polímeros. Para os termoplásticos, a **moldagem por injeção** e a **moldagem por extrusão** são os processos predominantes. A Figura 13.13 ilustra a técnica de moldagem por inje-

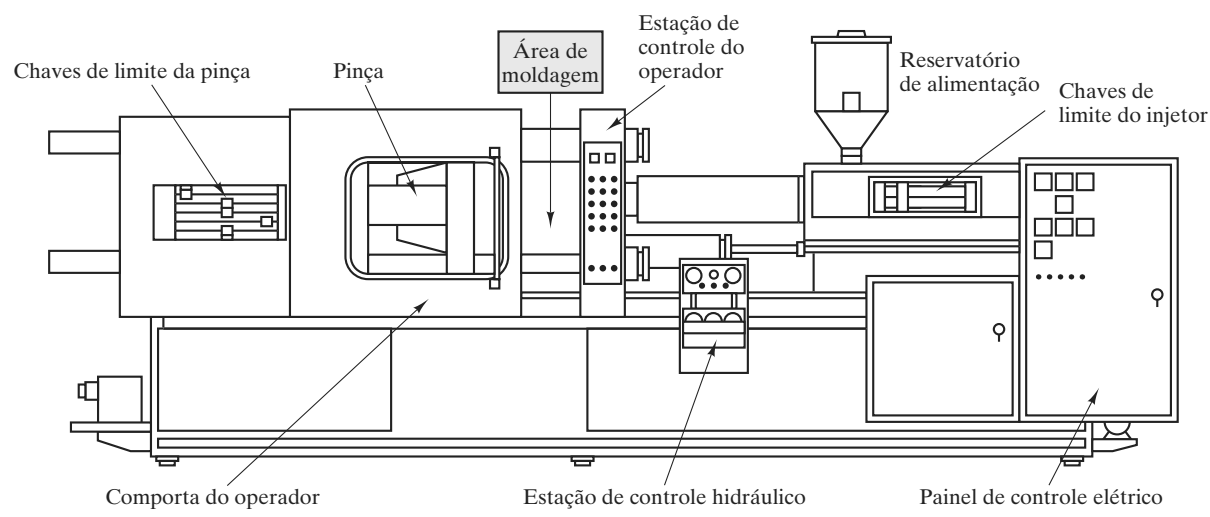



Figura 13.13 A moldagem por injeção de um polímero termoplástico. (De *Modern Plastics Encyclopedia*, 1981–82, vol. 58, n. 10A, Nova York: McGraw-Hill Book Company, outubro1981.)

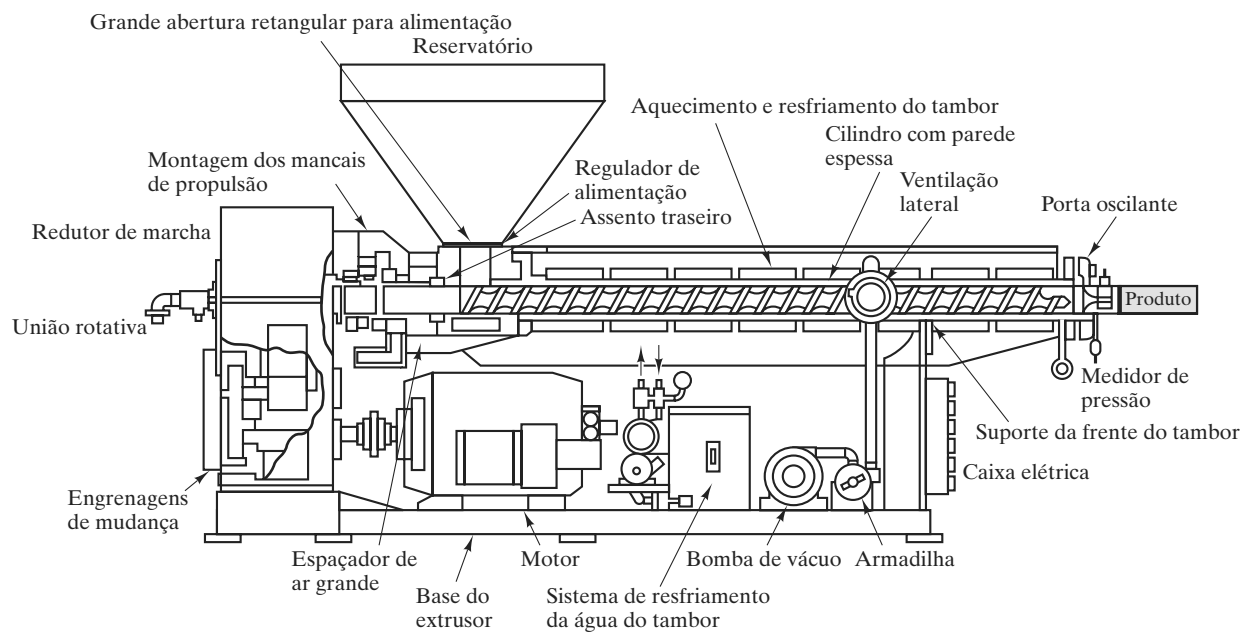



Figura 13.14 Moldagem por extrusão de um polímero termoplástico. (De *Modern Plastics Encyclopedia, 1981–82*, vol. 58, n. 10A, Nova York: McGraw-Hill Book Company, outubro1981.)

Tabela 13.3 Alguns dos principais métodos de processamento de polímeros

Termoplásticos	Termofixos
Moldagem por injeção	Moldagem por compressão
Moldagem por extrusão	Moldagem por transferência
Moldagem por insuflação	

ção, e a Figura 13.14 ilustra a técnica de moldagem por extrusão. A moldagem por injeção envolve a fusão do pó do polímero antes da injeção. Tanto a moldagem por injeção quanto a por extrusão são semelhantes ao processamento metalúrgico, mas executadas em temperaturas relativamente baixas. A **moldagem por insuflação** (Figura 13.15) é uma terceira técnica de processamento importante para os termoplásticos. Com essa técnica, o processo de conformação específico é muito semelhante à técnica de conformação do vidro da Figura 12.3, exceto que são exigidas temperaturas de moldagem relativamente baixas. Assim como na manufatura de recipientes de vidro, a moldagem por insuflação constantemente é usada para produzir recipientes poliméricos. Além disso, vários produtos comerciais, incluindo peças de automóveis, podem ser fabricadas economicamente por esse método. A **moldagem por**

compressão e a **moldagem por transferência** são os processos predominantes para polímeros termofixos. A moldagem por compressão é ilustrada na Figura 13.16 e a moldagem por transferência é ilustrada na Figura 13.17. A moldagem por compressão geralmente não é útil para termoplásticos porque o molde teria de ser resfriado para garantir a forma da peça na ejeção do molde. Na moldagem por transferência, um material parcialmente polimerizado é comprimido em um molde fechado, onde ocorre o entrelaçamento final em temperatura e pressão elevadas. Finalmente, a Figura 13.18 resume os procedimentos gerais para a manufatura de diversos produtos de borracha.

No Capítulo 6 e anteriormente neste capítulo, várias referências ao efeito da estrutura polimérica sobre o comportamento mecânico. A Tabela 13.4 resume essas diversas relações, além das referências correspondentes às técnicas de processamento que levam às diversas estruturas.

EXEMPLO DE PROBLEMA 13.12

Conforme discutimos na Seção 13.1, um lote de etileno preparado para manufatura de garrafa possui 0,15% p H_2O_2 acrescentados para estabelecer determinado grau de polimerização. **(a)** Se a adição de H_2O_2 for aumentada para 0,16% p, calcule a mudança percentual resultante no grau de polimerização. **(b)** Comente o efeito dessa mudança sobre o processo de manufatura de garrafa.

SOLUÇÃO

(a) Assim como no Exemplo de Problema 13.2, observamos que existe uma molécula de H_2O_2 (= dois grupos OH) por molécula de polietileno. Para 0,15% p H_2O_2,

$$0{,}15\%\ \text{p}\ H_2O_2 = \frac{\text{peso molar } H_2O_2}{n \times (\text{peso molar } C_2H_4)} \times 100$$

Usando o Apêndice 1, temos

$$0{,}15\%\ \text{p}\ H_2O_2 = \frac{2(1{,}008) + 2(16{,}00)}{n[2(12{,}01) + 4(1{,}008)]} \times 100$$

ou

$$n = 808$$

Para 0,16% p H_2O_2,

$$0{,}16\%\ \text{p}\ H_2O_2 = \frac{\text{peso molar } H_2O_2}{n \times (\text{peso molar } C_2H_4)} \times 100$$

Usando o Apêndice 1, temos

$$0{,}16\%\ \text{p}\ H_2O_2 = \frac{2(1{,}008) + 2(16{,}00)}{n[2(12{,}01) + 4(1{,}008)]} \times 100$$

ou

$$n = 758$$

Portanto,

$$\%\ \text{diminuição} = \frac{758 - 808}{808} \times 100 = -6{,}2\%$$

(b) A diminuição no grau de polimerização, em geral, contribuirá para um material com viscosidade mais baixa e mais deformável no estágio de conformação da manufatura da garrafa.

PROBLEMA PRÁTICO 13.12

Qual seria o grau de polimerização para o polietileno no Exemplo de Problema 13.12 se o acréscimo de H_2O_2 fosse reduzido para 0,14% p?

RESUMO

Polímeros, ou plásticos, são materiais orgânicos compostos de moléculas orgânicas de cadeia longa ou em rede, formadas de pequenas moléculas (monômeros) por reações de polimerização. A polimerização ocorre por crescimento da cadeia (polimerização por adição) ou crescimento em estágios (polimerização por condensação). Copolímeros e blendas são semelhantes a ligas metálicas. Meros individuais (blocos de montagem de polímeros comparáveis aos monômeros) produzem estrutura molecular linear quando são bifuncionais (por exemplo, quando têm dois pontos de contato com meros adjacentes). Meros polifuncionais (aqueles que têm mais de dois pontos de contato) produzem uma estrutura molecular em rede.

O número de meros ligados para formar uma molécula polimérica é chamado de *grau de polimerização*. Existe uma distribuição estatística de pesos moleculares e comprimentos moleculares em determinado polímero. Além disso, o comprimento de uma molécula linear pode ser caracterizado por configurações contorcidas e estendidas. Para muitos polímeros, a rigidez e o ponto de fusão aumentam com o aumento do comprimento e da complexidade molecular. Essa complexidade é aumentada pela irregularidade estrutural, pela ramificação e pela formação de ligações cruzadas.

Polímeros termoplásticos tornam-se mais moles sob aquecimento, devido à agitação térmica de ligações secundárias fracas entre moléculas lineares adjacentes. Os termoplásticos incluem polímeros de engenharia para substituição de metais e elastômeros termoplásticos, materiais tipo borracha com a

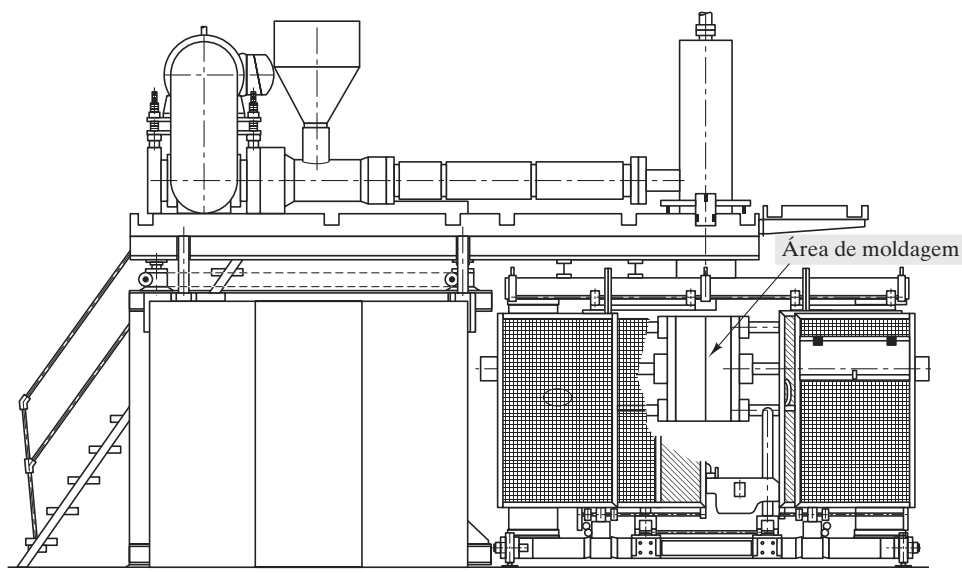



Figura 13.15 Moldagem por insuflação de um polímero termoplástico. A operação de conformação específica é semelhante ao processamento de recipientes de vidro, mostrado na Figura 12.3. (De um projeto da Krupp–Kautex.)

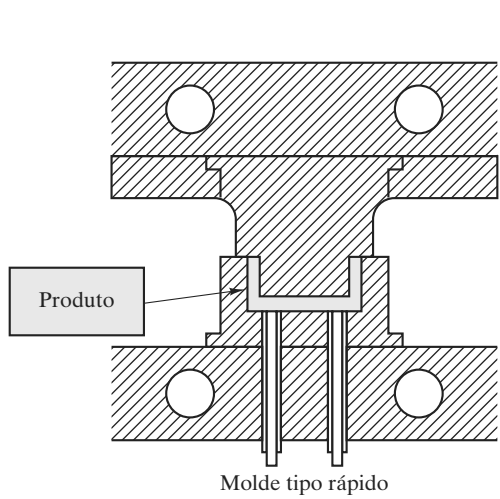



Figura 13.16 Moldagem por compressão de um polímero termofixo. (De *Modern Plastics Encyclopedia, 1981–82*, vol. 58, n. 10A, Nova York: McGraw-Hill Book Company, outubro1981.)

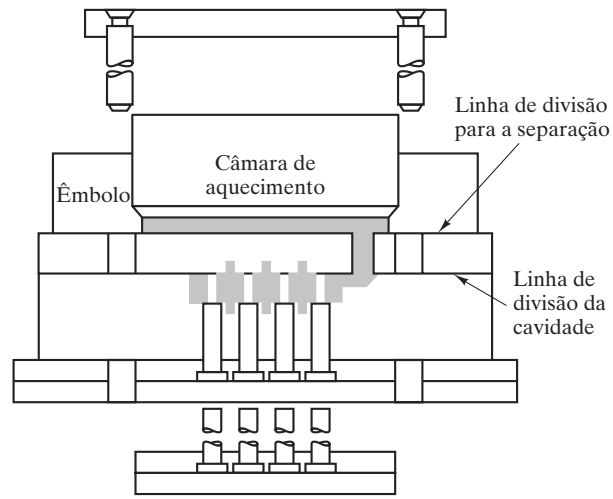



Figura 13.17 Moldagem por transferência de um polímero termofixo. (De *Modern Plastics Encyclopedia, 1981–82*, vol. 58, n. 10A, Vova York: McGraw-Hill Book Company, outubro1981.)

Tabela 13.4 Relação entre processamento, estrutura molecular e comportamento mecânico para os polímeros

Categoria	Técnica de processamento	Estrutura molecular	Efeito mecânico
Polímeros termoplásticos			
	Agente de adição	Ramificação	Maior resistência e rigidez
	Vulcanização	Ligação cruzada	Maior resistência e rigidez
	Cristalização	Maior cristalinidade	Maior resistência e rigidez
	Plastificante	Menor peso molecular	Menor resistência e rigidez
	Enchimento	Mobilidade de cadeia restrita	Maior resistência e rigidez
Polímeros termofixos			
	Preparação em temperaturas elevadas	Formação em rede	Rígido (permanente sob resfriamento)

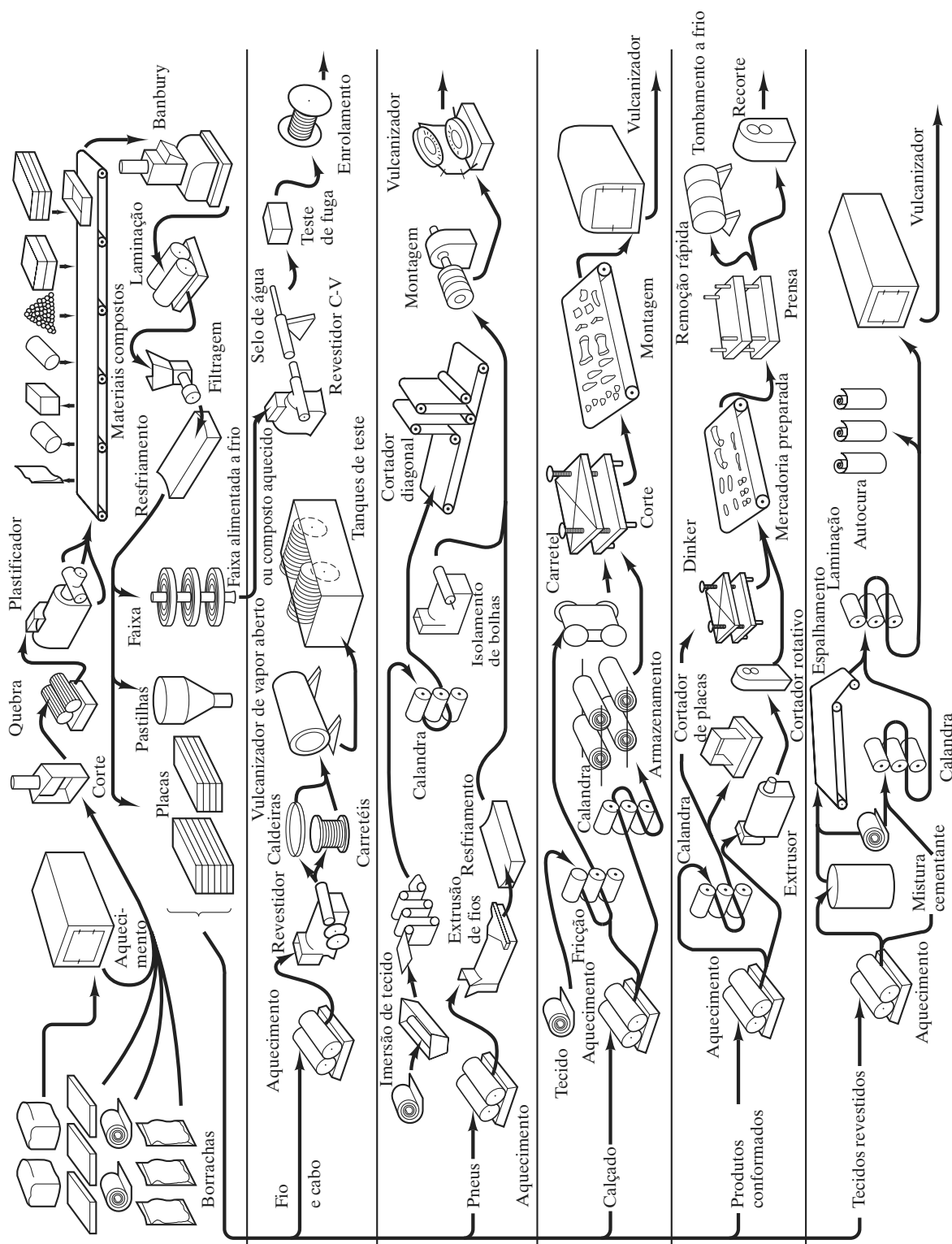



Figura 13.18 Diagrama de fluxo típico para a manufatura de diversos produtos comuns de borracha. (De *Vanderbilt Rubber Handbook*, R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, CN, 1978.)

conveniência de processamento dos termoplásticos tradicionais. Polímeros termofixos são estruturas em rede que se formam sob aquecimento, resultando em maior rigidez, e incluem os tradicionais elastômeros vulcanizados.

Aditivos são materiais adicionados aos polímeros para fornecer características específicas. Assim como os copolímeros e as blendas, os polímeros com aditivos são semelhantes às ligas metálicas. Alguns aditivos comuns são plasticizantes, enchimentos, reforços, estabilizadores, retardadores de chamas e corantes.

Polímeros termoplásticos geralmente são processados com moldagem por injeção, moldagem por extrusão ou moldagem por insuflação. Polímeros termofixos geralmente são conformados com moldagem por compressão ou moldagem por transferência.

PRINCIPAIS TERMOS

REFERÊNCIAS

BRANDRUP, J; IMMERGUT, EH E GRULKE, EA (eds.). *Polymer Handbook*, 4. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

Engineered Materials Handbook, vol. 2, *Engineering Plastics*, Ohio: ASM International, 1988.

MARK, HF e outros (eds.). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2. ed., vols. 1–17, Index Vol., Supplementary Vol., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1985–1989.

PROBLEMAS

13.1 • Polimerização

13.1. Qual é o peso molecular médio de um polipropileno com grau de polimerização de 500? (Observe a Tabela 13.1.)

13.2. Qual é o peso molecular médio de um poliestireno com grau de polimerização de 500?

13.3. Quantos gramas de H_2O_2 seriam necessários para gerar 1 kg de um polipropileno $(C_3H_6)_n$, com grau médio de polimerização de 600? (Use as mesmas suposições dadas no Exemplo de Problema 13.2.)

13.4. Uma mistura de polietileno e PVC (veja a Figura 13.4) contém 10% p PVC. Qual é a porcentagem molecular do PVC?

13.5. Uma mistura de polietileno e PVC (veja a Figura 13.4) contém 10% molar PVC. Qual é a porcentagem em peso do PVC?

13.6. Calcule o grau de polimerização para **(a)** um polietileno de baixa densidade com um peso molecular de 20.000 uma, **(b)** um polietileno de alta densidade com um peso molecular de 300.000 uma, e **(c)** um polietileno de ultra-alto peso molecular com um peso molecular de 4.000.000 uma.

13.7. Uma fórmula simplificada do mero para a borracha natural (isopreno) é C_5H_8. (Veja na Tabela 13.2 uma ilustração mais detalhada.) Calcule o peso molecular para uma molécula de isopreno com grau de polimerização de 500.

13.8. Calcule o peso molecular para uma molécula de cloropreno (uma borracha sintética comum) com grau de polimerização de 500. (Veja a Tabela 13.2.)

13.2 • Características estruturais dos polímeros

13.9. Os dados da Figura 13.8 podem ser representados em formato tabular da seguinte maneira:

Intervalo de n	n_i (Valor médio)	Fração da população
1–100	50	—
101–200	150	—
201–300	250	0,01
301–400	350	0,10
401–500	450	0,21
501–600	550	0,22
601–700	650	0,18
701–800	750	0,12
801–900	850	0,07
901–1,000	950	0,05
1.001–1.100	1.050	0,02
1.101–1.200	1.150	0,01
1.201–1.300	1.250	0,01
		$\Sigma = 1{,}00$

Calcule o grau de polimerização médio para esse sistema.

13.10. Se o polímero avaliado no Problema 13.9 for o polipropileno, qual seria **(a)** o comprimento contorcido e **(b)** o comprimento estendido da molécula média?

13.11. Qual seria a fração máxima de sítios para ligações cruzadas que seriam conectados em 1 kg de cloropreno com o acréscimo de 250 g de enxofre?

13.12. Calcule o comprimento molecular médio (estendido) para um polietileno com um peso molecular de 20.000 uma.

13.13. Calcule o comprimento molecular médio (estendido) para o PVC com um peso molecular de 20.000 uma.

13.14. Se 0,2 g de H_2O_2 são acrescentados a 100 g de etileno para estabelecer o grau de polimerização, qual seria o comprimento molecular médio resultante (contorcido)? (Use as suposições do Exemplo de Problema 13.2.)

13.15. Qual seria o comprimento estendido da molécula média descrita no Problema 13.14?

•13.16. O polímero acetal da Figura 13.5 contém, naturalmente, ligações C–O em vez de ligações C–C ao longo da espinha dorsal de sua cadeia molecular. Como resultado, existem dois tipos de ângulos de ligação a considerar. O ângulo da ligação do O–C–O é aproximadamente igual ao ângulo de C–C–C (109,5°), por causa da configuração de ligação tetraédrica no carbono (veja a Figura 2.19). No entanto, a ligação do C–O–C é flexível, com um ângulo possível de ligação variando até 180°. **(a)** Crie um esboço semelhante ao que foi mostrado na Figura 13.10 para uma molécula de poliacetal totalmente estendida. **(b)** Calcule o comprimento estendido de uma molécula com um grau de polimerização de 500. (Consulte a Tabela 2.2 para obter dados do tamanho da ligação.) **(c)** Calcule o comprimento contorcido da molécula na parte (b).

13.3 • Polímeros termoplásticos

13.17. Calcule **(a)** o peso molecular, **(b)** o comprimento molecular contorcido e **(c)** o comprimento molecular estendido para um polímero de politetrafluoretileno com um grau de polimerização de 500.

13.18. Repita o Problema 13.17 para um polímero de polipropileno com um grau de polimerização de 700.

13.19. Calcule o grau de polimerização de um polímero de policarbonato com um peso molecular de 100.000 uma.

13.20. Calcule o peso molecular para um polímero de polimetil metacrilato com um grau de polimerização de 500.

•13.21. A reação de duas moléculas para formar um monômero de náilon aparece na Tabela 13.1. (As unidades H e OH circundadas por uma linha tracejada tornam-se um subproduto da reação do H_2O e são substituídas por uma ligação C–N no meio do monômero.) **(a)** Esboce a reação dos monômeros de náilon para formar um polímero de náilon. (Isso ocorre quando um H e um OH em cada extremo do monômero são removidos e se tornam um subproduto da reação.) **(b)** Calcule o peso molecular do mero de náilon.

•13.22. Uma liga de náilon e PPO de alta resiliência contém 10% p PPO. Calcule a fração molar de PPO nessa liga. (Observe o Exemplo de Problema 13.8 e o Problema 13.21.)

13.23. No Problema 11.9, a redução de massa em um projeto de automóvel foi calculada com base nas tendências de seleção da liga metálica. Uma imagem mais completa é obtida observando-se que, no mesmo período de 1975 a 1985, o volume dos polímeros usados aumentou de 0,064 m^3 para

0,100 m^3. Estime a redução de massa (comparada com a de 1975), incluindo esses dados de polímero adicionais. (Aproxime a densidade do polímero como 10^6 g/m^3.)

13.24. Repita o Problema 13.23 para a redução de massa no ano 2000 com os dados do Problema 11.10 e o fato de que o volume total do polímero usado nessa época era de 0,122 m^3.

13.4 • Polímeros termofixos

13.25. Qual seria o peso molecular de uma placa de 50.000 mm^3 feita de uréia-formaldeído? (A densidade da uréia-formaldeído é de $1{,}50 \times 10^6$ g/m^3.)

13.26. Quanto de água seria produzido na polimerização do produto de uréia-formaldeído no Problema 13.25?

13.27. O poliisopreno perde suas propriedades elásticas com o acréscimo de 1% p O_2. Se assumirmos que essa perda se deve a um mecanismo de ligação cruzada semelhante ao do enxofre, que fração dos sítios de ligação cruzada são ocupados nesse caso?

13.28. Repita o cálculo do Problema 13.27 para o caso da oxidação do policloropreno por 1% p O_2.

13.5 • Aditivos

13.29. Um epóxi (densidade = $1{,}1 \times 10^6$ g/m^3) é reforçado com 25% vol de fibras de vidro-E (densidade = $2{,}54 \times 10^6$ g/m^3). Calcule **(a)** o percentual em peso de fibras de vidro-E e **(b)** a densidade do polímero reforçado.

13.30. Calcule a porcentagem de economia em massa que ocorreria se o polímero reforçado descrito no Problema 13.29 fosse usado para substituir uma engrenagem de aço. (Suponha que o volume da engrenagem seja o mesmo para os dois materiais, e aproxime a densidade do aço pela do ferro puro.)

13.31. Repita o Problema 13.30 se o polímero substituir uma liga de alumínio. (Novamente, suponha que o volume da engrenagem é o mesmo, e aproxime a densidade da liga pela do alumínio puro.)

13.32. Um náilon 66 moldável por injeção contém 40% p de esferas de vidro como um enchimento. O resultado são propriedades mecânicas melhoradas. Se o diâmetro médio da esfera de vidro é 100 μm, estime a densidade dessas partículas por milímetro cúbico.

13.33. Calcule a distância de separação média entre os centros das esferas de vidro adjacentes no náilon descrito no Problema 13.32. (Considere um arranjo cúbico simples de partículas dispersas, como no Problema 12.12.)

13.34. Repita o Problema 13.33 para o caso da mesma porcentagem em peso de esferas, mas com um diâmetro médio da esfera de vidro de 50 μm.

13.35. Mancais e outras peças que exigem fricção e desgaste excepcionalmente baixos podem ser fabricados a partir de um polímero de acetal com a adição de fibras de politetrafluoretileno (PTFE). As densidades do acetal e do PTFE são $1{,}42 \times 10^6$ g/m^3 e $2{,}15 \times 10^6$ g/m^3, respectivamente. Se a densidade do polímero com aditivo é $1{,}54 \times 10^6$ g/m^3, calcule o percentual em peso do aditivo de PTFE.

13.36. Repita o Problema 13.35 para o caso de uma densidade do polímero de 1,48 ×292 10^6 g/m^3.

13.6 • Processamento de polímeros

13.37. O calor liberado na fabricação da chapa de polietileno foi avaliado no Problema 2.29. De modo semelhante, calcule a liberação de calor que ocorre durante um período de 24 horas em que 864 km de uma chapa de 1 mil (25,4 μm) de espessura por 300 mm de largura são fabricados. (A densidade da chapa é de $0{,}910 \times 10^6$ g/m^3.)

13.38. Qual seria a liberação de calor total na manufatura da chapa de polietileno no Problema 13.37 se essa taxa de produção pudesse ser mantida por um ano inteiro?

P 13.39. Com os dados sobre módulo de elasticidade (sob tração) e limite de resistência à tração para diversos polímeros termoplásticos da Tabela 6.7, selecione os polímeros que atenderiam às seguintes especificações de projeto para uma aplicação como engrenagem mecânica:

módulo de elasticidade, E:

$$2.000 \text{ MPa} < E < 3.000 \text{ MPa}$$

e

limite de resistência à tração (LRT): > 50 MPa.

P 13.40. Usando as especificações de projeto dadas para o Problema 13.39, considere os diversos polímeros termofixos da Tabela 6.8. Quantos desses polímeros atenderiam às especificações de projeto?

Capítulo

14 Compósitos

O casco desse iate é uma estrutura em sanduíche, com a camada externa feita de uma resina epóxi reforçada com fibras de Kevlar. O núcleo é uma espuma de policloreto de vinila expandido. Esse sistema compósito é leve, embora forneça resistência a altos impactos e resistência a rompimento. Além disso, a vela não é um tecido simples, mas um filme de Mylar reforçado com fibra. (Cortesia da Allied Signal.)

Nossa última categoria de materiais estruturais de engenharia é a dos compósitos. Esses materiais envolvem alguma combinação de dois ou mais componentes dos tipos fundamentais de material abordados nos três capítulos anteriores. Uma filosofia-chave na seleção de materiais compósitos é de que eles devem fornecer o ‘melhor dos dois mundos’ (ou seja, as propriedades atraentes de cada componente). Um exemplo clássico é a fibra de vidro. A resistência das fibras de vidro de pequeno diâmetro é combinada com a ductilidade da **matriz** polimérica. A combinação desses dois componentes fornece um produto superior a qualquer um deles isolados. Muitos compósitos, como a fibra de vidro, envolvem combinações que cruzam as fronteiras definidas nos três capítulos anteriores. Outros, como o concreto, envolvem diferentes componentes de um único tipo de material. Em geral, usaremos uma definição bastante estreita de compósitos. Vamos considerar apenas os materiais que combinam diferentes componentes em escala microscópica (em vez de macroscópica). Não incluiremos ligas e cerâmicas multifásicas, que são resultantes do processamento de rotina discutido nos capítulos 9 e 10. De modo semelhante, os microcircuitos a serem discutidos no Capítulo 17 não estão incluídos, pois cada componente mantém seu caráter distinto nesses sistemas. Apesar de tais restrições, veremos que essa categoria inclui uma coleção tremendamente diversificada de materiais, dos comuns a alguns dos mais sofisticados. Fibra de vidro, madeira e concreto estão entre nossos materiais de construção mais comuns. A indústria aeroespacial tem controlado grande parte do desenvolvimento de nossos sistemas compósitos mais sofisticados (por exemplo, a aeronave ‘Stealth’ com materiais não-metálicos de alto desempenho). Cada vez mais, esses materiais avançados estão sendo usados em aplicações civis, como em pontes com melhores razões resistência–peso e automóveis com uso mais eficiente de combustível.

Vamos considerar duas categorias amplas de materiais compósitos. Convenientemente, essas categorias são demonstradas por dois de nossos materiais estruturais mais comuns: fibra de vidro e concreto. A fibra de vidro, ou polímero reforçado com fibra de vidro, é um excelente exemplo de compósito reforçado com fibra sintética. O reforço de fibra geralmente é encontrado em uma das três configurações principais: alinhado em uma única direção, cortado aleatoriamente ou tramado em um tecido que é laminado com a matriz. A madeira é um material estrutural semelhante à fibra de vidro (ou seja, um compósito reforçado com fibra natural). As fibras de madeira são alongadas e feitas de células biológicas mortas. A matriz corresponde aos depósitos de lignina e hemicelulose. Concreto é o melhor exemplo de compósito agregado, no qual partículas, em vez de fibras, reforçam uma matriz. Embora o concreto seja um material de construção há séculos, existem vários compósitos desenvolvidos nas últimas décadas que usam um conceito semelhante de reforço particulado.

O conceito de média das propriedades é fundamental para se entender a utilidade dos materiais compósitos. Um exemplo importante é o módulo elástico do compósito. O módulo é uma função sensível da geometria do componente de reforço. Também importante é a resistência da interface entre o componente de reforço e a matriz. Devido ao uso geral de compósitos como materiais estruturais, vamos nos concentrar nessas propriedades mecânicas. Os chamados compósitos avançados têm oferecido algumas características bastante atraentes, como altas razões resistência–peso. É exigido algum cuidado na citação dessas propriedades, pois elas podem ser de natureza altamente direcional.

No site de apoio do livro está disponível o capítulo sobre 'Introdução aos compósitos', em inglês, do ASM Handbook, vol. 21.

O processamento de compósitos reflete a grande gama de composições químicas e microestruturas envolvidas nessa categoria altamente diversificada de materiais. Focalizaremos alguns exemplos comuns. Por exemplo, o processamento de compósitos de matriz de polímero vem do processamento de polímeros, descrito no Capítulo 13.

14.1 Compósitos reforçados com fibra

Os exemplos mais comuns de materiais compostos sintéticos são aqueles com fibras de reforço em escala micrométrica. Dentro dessa categoria estão dois subgrupos distintos: (1) fibra de vidro, geralmente usando fibras de vidro com valores moderadamente altos de módulo elástico, e (2) compósitos avançados com fibras de módulos ainda mais altos. Também compararemos esses materiais sintéticos a um importante **compósito reforçado com fibra** natural – a madeira.

FIBRA DE VIDRO CONVENCIONAL

Fibra de vidro é um exemplo clássico de compósito moderno. As fibras de reforço são mostradas na Figura 14.1. Uma superfície de fratura típica de um compósito (Figura 14.2) mostra essas fibras embutidas na matriz polimérica. A Tabela 14.1 lista algumas composições de vidro comuns usadas como fibra de reforço. Cada uma é resultado de um desenvolvimento substancial, que levou à conveniência ideal para aplicações específicas. Por exemplo, a composição de fibra de vidro mais utilizada é o **vidro-E**, em que E significa 'tipo elétrico'. O baixo conteúdo de sódio do vidro-E é responsável por sua condutividade elétrica especialmente baixa e sua atratividade como dielétrico. Sua popularidade nos compósitos estruturais está relacionada à durabilidade química da composição do borossilicato. A Tabela 14.2 lista alguns dos materiais de matriz polimérica comuns. Três configurações de fibra comuns são ilustradas na Figura 14.3. As partes (a) e (b) mostram o uso de **fibras contínuas** e **fibras discretas (curtas)**, respectivamente. A parte (c) mostra a configuração de **tecido tramado**, disposta em camadas com o polímero matriz para formar um **laminado**. As implicações dessas diversas geometrias sobre as propriedades mecânicas serão abordadas nas seções 14.3 e 14.4. Por enquanto, observamos que a resistência ideal é obtida pelo reforço com fibras alinhadas e contínuas. No entanto, é preciso ter cuidado na citação dessa resistência, pois ela só é máxima na direção paralela aos eixos da fibra. Em outras palavras, a resistência é altamente **anisotrópica** – ela varia com a direção.

Tabela 14.1 Composições de fibras de vidro de reforço

		Composição[a] (% p)								
Designação	**Característica**	**SiO_2**	**(Al_2O_3 + Fe_2O_3)**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**	**B_2O_3**	**TiO_2**	**ZrO_2**
Vidro-A	Sílica de cal de soda comum	72	<1	10		14				
Vidro-AR	Resistente a bases alcalinas (para reforço de concreto)	61	<1	5	<1	14	3		7	10
Vidro-C	Resistente à corrosão química	65	4	13	3	8	2	5		
Vidro-E	Composição elétrica	54	15	17	5	<1	<1	8		
Vidro-S	Alta resistência e alto módulo	65	25		10					

Fonte: Dados de J. G. Mohr e W. P. Rowe, *Fiber Glass*, Nova York: Van Nostrand Reinhold Company, Inc., 1978.
[a] Aproximado e sem representar diversas impurezas.

Figura 14.1 Fibras de vidro a serem usadas como reforço em um compósito de fibra de vidro. (Cortesia da Owens-Corning Fiberglas Corporation.)

Tabela 14.2 Materiais de matriz polimérica para fibra de vidro

Polímero[a]	Características e aplicações
Termofixo	
Epóxis	Alta resistência (para recipientes feitos por bobinagem)
Poliésteres	Para estruturas gerais (normalmente, reforço de tecido)
Fenólicos	Aplicações em altas temperaturas
Silicones	Aplicações elétricas (por exemplo, placas de circuito impresso)
Termoplástico	
Náilon 66	Menos comuns, ductilidade especialmente boa
Policarbonato	
Poliestireno	

Fonte: Dados de L. J. Broutman e R. H. Krock (eds.), *Modern Composite Materials*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1967, Capítulo 13.
[a] Veja a química nas tabelas 13.1 e 13.2.

COMPÓSITOS AVANÇADOS

Compósitos avançados incluem aqueles sistemas em que as fibras de reforço possuem módulos maiores que o do vidro-E. Por exemplo, a fibra de vidro usada na maioria das hélices de helicópteros dos EUA contém fibras de vidro-S de alto módulo (veja a Tabela 14.1). No entanto, compósitos avançados geralmente envolvem fibras que não são feitas de vidro. A Tabela 14.3 lista uma série de sistemas de compósitos avançados. Esses sistemas incluem alguns dos materiais mais sofisticados desenvolvidos para algumas das aplicações de engenharia mais exigentes. O crescimento do setor de compósitos avançados começou com os avanços de materiais da Segunda Guerra Mundial e acelerou rapidamente com a corrida espacial dos anos 1960 e com o subseqüente crescimento na demanda por produtos de aviação comercial e de lazer de alto desempenho (por exemplo, Figura 1.15).

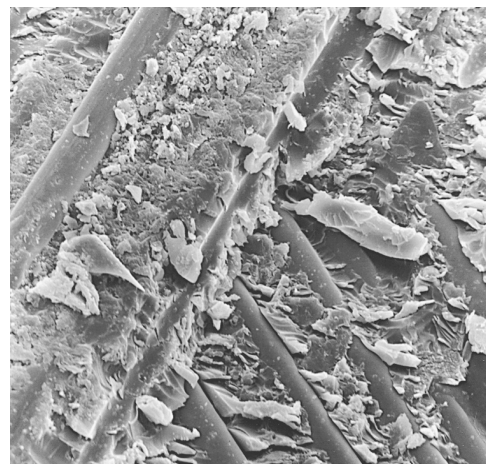



Figura 14.2 O reforço de fibra de vidro em um compósito de fibra de vidro é claramente visto em uma imagem de microscópio eletrônico de varredura de uma superfície de fratura. (Cortesia da Owens-Corning Fiberglas Corporation.)

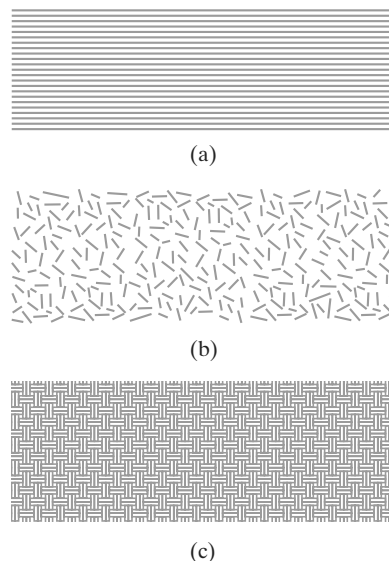



Figura 14.3 Três configurações de fibra comuns para reforço de compósito são (a) fibras contínuas, (b) fibras discretas (ou curtas) e (c) tecido tramado, que é usado para criar uma estrutura laminada.

Reforços de fibra de carbono e Kevlar representam avanços em relação às fibras de vidro tradicionais para **compósitos de matriz de polímero**. O diâmetro das fibras de carbono normalmente varia entre 4 e 10 μm, com o carbono sendo uma combinação de grafite cristalino e regiões não-cristalinas. Kevlar é um nome comercial da Du Pont para o poliparafenileno tereftalamida *P* (PPD-T), uma para-aramida com fórmula

$$\left(-HN-C_6H_4-N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-CO- \right)_n \qquad (14.1)$$

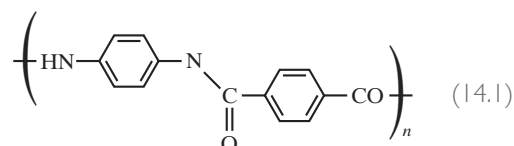



Tabela 14.3 Sistemas compósitos avançados que não usam fibra de vidro

Classe	Fibra/Matriz
Matriz de polímero	
	Para-aramida (Kevlar[a])/epóxi
	Para-aramida (Kevlar[a])/poliéster
	C (grafite)/epóxi
	C (grafite)/poliéster
	C (grafite)/poliéter-éter-cetona (PEEK)
	C (grafite)/sulfeto de polifenileno (PPS)
Matriz metálica	
	B/Al
	C/Al
	Al_2O_3/Al
	Al_2O_3/Mg
	SiC/Al
	SiC/Ti (ligas)
Matriz cerâmica	
	Nb/$MoSi_2$
	C/C
	C/SiC
	SiC/Al_2O_3
	SiC/SiC
	SiC/Si_3N_4
	SiC/Li–Al–silicato (vitrocerâmica)

Fonte: Dados de K. K. Chawla, University of Alabama, Birmingham; A. K. Dhingra, Du Pont Company; e A. J. Klein, ASM International.
[a] Nome comercial, Du Pont.

Epóxis e poliésteres (polímeros termofixos) são matrizes tradicionais. Um progresso substancial tem sido feito no desenvolvimento de matrizes de polímero termoplástico, como poliéter-éter-cetona (PEEK) e sulfeto de polifenileno (PPS). Esses materiais têm como vantagens maior resiliência e reciclabilidade. Polímeros reforçados com carbono e Kevlar são usados em vasos de pressão, e o reforço de Kevlar é bastante utilizado em pneus. PEEK e PPS reforçados com carbono demonstram boa resistência à temperatura e, como resultado, são atraentes para aplicações aeroespaciais.

Compósitos de matriz metálica têm sido desenvolvidos para uso em condições de temperatura, condutividade e esforço além da capacidade dos sistemas com matriz de polímero. Por exemplo, o alumínio reforçado com boro é usado no Ônibus Espacial, e o alumínio reforçado com carbono é usado no telescópio Hubble. O alumínio reforçado com alumina é usado em componentes de motor de automóvel.

Uma força motriz importante para o desenvolvimento de **compósitos de matriz cerâmica** é a resistência superior a altas temperaturas. Esses compósitos,

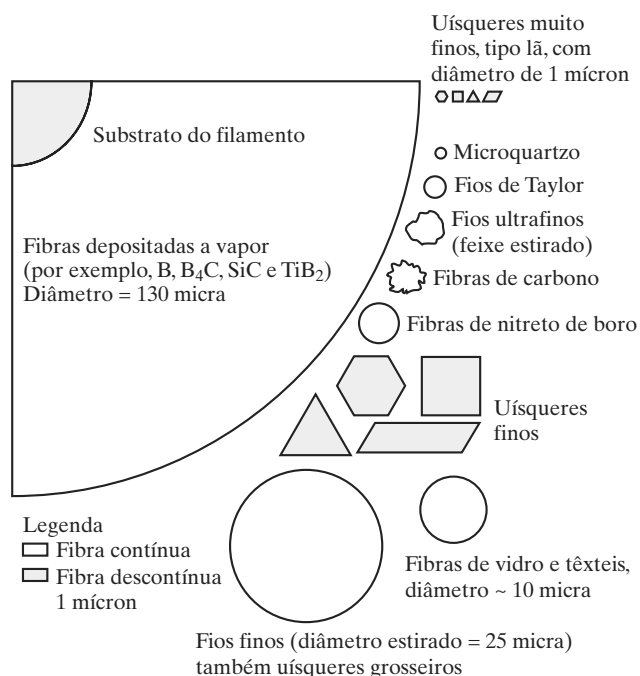



Figura 14.4 Áreas relativas da seção transversal e formas de uma grande variedade de fibras de reforço. (De L. J. Broutman e R. H. Krock (eds.), *Modern Composite Materials*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1967, Capítulo 14.)

ao contrário das cerâmicas tradicionais, representam a maior promessa na obtenção de dureza para aplicações estruturais, como projetos de motor a jato de alta eficiência. Um sistema de compósito especialmente avançado nessa categoria é o **compósito carbono–carbono**. Esse material de alto módulo e alta resistência também é muito caro. O custo aumenta significativamente por causa do processo de formação das moléculas longas de cadeias de carbono da matriz pela pirólise (aquecimento em uma atmosfera inerte) de um hidrocarboneto polimérico. Os compósitos carbono–carbono atualmente estão sendo usados em automóveis de alto desempenho, como materiais resistentes à fricção, e em diversas aplicações aeroespaciais, como blindagens protetivas para veículos de reentrada.

As fibras metálicas constantemente são fios de pequeno diâmetro. O reforço com resistência especialmente alta vem dos **uísqueres**, pequenas fibras monocristalinas que podem ser crescidas com uma estrutura cristalina quase perfeita. Infelizmente, os uísqueres não podem ser crescidos como filamentos contínuos como as fibras de vidro ou fios metálicos. A Figura 14.4 compara a grande variedade de geometrias de seções transversais associadas às fibras de reforço.

Durante os anos 1980, a produção de compósitos avançados nos Estados Unidos dobrou a cada cinco anos. Contudo, nos três primeiros anos da década de 1990, a produção repentinamente caiu em 20% devido ao final da Guerra Fria e ao efeito resultante nos

orçamentos da defesa. Diversas tendências surgiram no campo dos compósitos avançados em resposta a essas mudanças. Aplicações emergentes de produtos incluem o mercado naval (por exemplo, lanchas de alto desempenho), estruturas de engenharia civil com melhores razões resistência–peso e o desenvolvimento de carros elétricos. Um desafio fundamental para a maior utilização de compósitos avançados no setor automobilístico em geral é a necessidade de custos reduzidos, o que não pode ocorrer até que exista uma maior capacidade de produção. Por sua vez, a capacidade de produção não pode ser aumentada sem uma maior demanda no campo automotivo.

Desenvolvimentos tecnológicos específicos estão ocorrendo em resposta à nova tendência em direção às aplicações não-militares. Um impulso importante são os custos de produção reduzidos. Por esse motivo, a cura sem autoclavagem de resinas termofixas está sendo desenvolvida para a construção de pontes. De modo semelhante, a moldagem por transferência de resina (RTM) envolvendo pré-formas têxteis reduz substancialmente os tempos de cura. (A técnica relacionada de moldagem por transferência para os polímeros é ilustrada na Figura 13.17.) Além disso, equipamentos automatizados de deposição da fibra realizam processos de fabricação mais rápidos. A adição de termoplásticos ou microesferas elastoméricas às resinas termofixas está entre as diversas técnicas usadas para melhorar a tenacidade à fratura com o objetivo de reduzir danos de delaminação e impacto. Resinas de bismaleimida (BMI) são um avanço em relação aos epóxis para resistência ao calor (acima de 300 °C).

Um único compósito pode conter diversos tipos de fibras de reforço. Os **híbridos** são tecidos tramados que consistem em dois ou mais tipos de fibras de reforço (por exemplo, carbono e vidro ou carbono e aramida). A combinação é uma técnica de projeto para otimizar o desempenho do compósito. Por exemplo, fibras de alta resistência, sem carbono, podem ser acrescentadas a fibras de carbono para melhorar a resistência ao impacto do compósito global.

MADEIRA – UM COMPÓSITO NATURAL REFORÇADO COM FIBRA

Os compósitos listados na Tabela 14.3 representam algumas das realizações mais criativas dos engenheiros de materiais. Mas, como tantas realizações dos seres humanos, esses compósitos reforçados com fibra imitam a natureza. A **madeira** comum é um compósito desse tipo, que serve como excelente material estrutural. Na verdade, o peso da madeira usada a cada ano nos Estados Unidos ultrapassa o total combinado para aço e concreto. Algumas madeiras comuns são listadas na Tabela 14.4. Encontramos duas categorias: **madeiras moles** e **madeiras duras**. Essas categorias são termos relativos, embora as madeiras moles geralmente tenham menor resistência. A diferença fundamental entre as categorias é sua natureza sazonal. Plantas de madeiras moles são perenes, com folhas tipo agulha e sementes expostas, enquanto plantas de madeiras duras são decíduas (ou seja, perdem suas folhas anualmente) e possuem sementes cobertas (por exemplo, nozes).

Tabela 14.4 Algumas madeiras comuns

Madeiras moles	Madeiras duras
Cedro	Freixo
Pinheiro-de-Douglas	Bétula
Cicuta	Castanheira
Pinho	Bordo
Pau-Brasil	Carvalho
Abeto	

A microestrutura da madeira ilustra sua semelhança com os compósitos sintéticos da seção anterior. A Figura 14.5 mostra uma visão dramática da microestrutura do pinho-do-sul, uma madeira mole importante. A característica dominante da microestrutura é o grande número de células tubulares orientadas verticalmente. Essas células longitudinais são alinhadas com o eixo vertical da árvore. Você pode se lembrar, do Capítulo 6, de nossa introdução ao brilhante Robert Hooke, que nos deu a lei de Hooke. Foi ele quem criou o termo *célula* para os blocos biológicos de montagem. Existem algumas células radiais perpendiculares às longitudinais. Como o nome sugere, as células radiais se estendem do centro do tronco da árvore radialmente para a superfície. As células longitudinais formam tubos que transportam seiva e outros fluidos necessários às células da planta. As células de uma estação mais antiga possuem diâmetros maiores que as células de uma estação posterior. Esse padrão de crescimento leva à estrutura característica em anel, que indica a idade da árvore. As células radiais armazenam alimento para a árvore em crescimento. As paredes de célula são compostas de celulose (veja a Tabela 13.1). Essas células tubulares têm o papel de reforço desempenhado pelas fibras de vidro nos compósitos de fibra de vidro. A resistência das células na direção longitudinal é uma função do alimento da fibra nessa direção. As células são mantidas juntas por uma matriz de **lignina** e **hemicelulose**. A lignina é um polímero em rede de fenol–propano, e a hemicelulose é a celulose polimérica com um grau de polimerização relativamente baixo (~ 200).

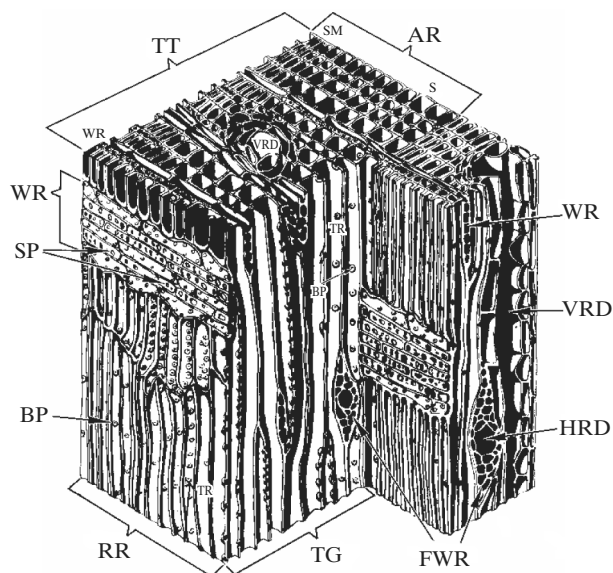
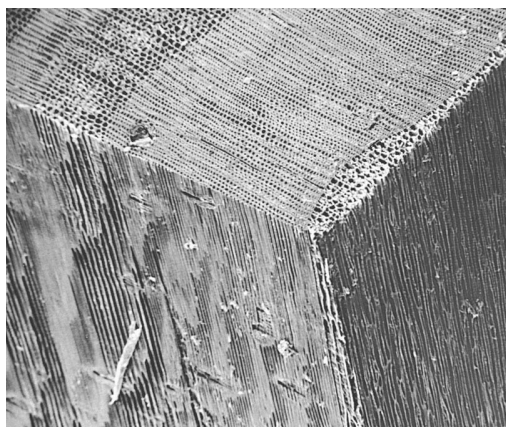
A estrutura química complexa e a microestrutura da madeira se manifestam como uma macroestrutura altamente anisotrópica, conforme a Figura 14.6. Em relação a esse conceito, as dimensões e também as

(a)

(b)

Figura 14.5 (a) Esquema da microestrutura da madeira. Nesse caso, é ilustrada uma madeira mole. As características estruturais são TT, face da seção transversal; RR, face radial; TG, face tangencial; AR, anel anual; S, madeira precoce (primavera); SM, madeira tardia (verão); WR, raio da madeira; FWR, raio fusiforme da madeira; VRD, duto vertical de resina; HRD, duto horizontal de resina; BP, pontuações areoladas; SP, pontuações simples; e TR, traqueídes. (b) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura do pinho-do-sul (a 45x). (Cortesia do U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI.)

propriedades da madeira variam muito com os níveis de umidade atmosférica. Na Seção 14.4, será necessário um certo cuidado na especificação das condições atmosféricas para as quais se aplicam os dados das propriedades mecânicas.

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.1

Um compósito de fibra de vidro contém 70% vol de fibras de vidro-E em uma matriz de epóxi.

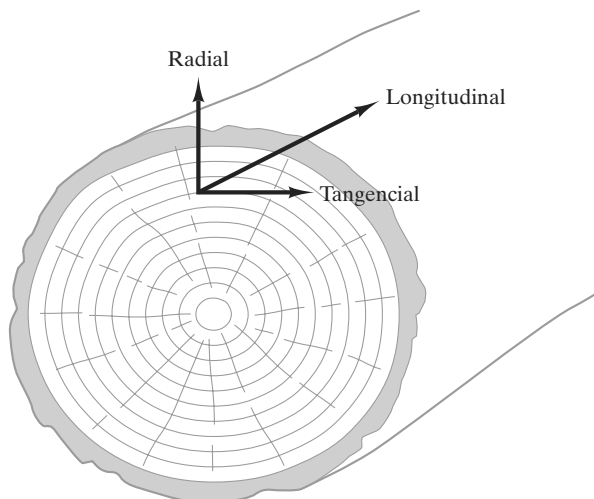



Figura 14.6 Macroestrutura anisotrópica da madeira.

(a) Calcule o percentual em peso das fibras de vidro no compósito.

(b) Determine a densidade do compósito. A densidade do vidro-E é de $2{,}54 \times 10^6$ g/m^3 e para o epóxi é de $1{,}1 \times 10^6$ g/m^3.

SOLUÇÃO

(a) Para 1 m^3 de compósito, teríamos 0,70 m^3 de vidro-E e (1,00 – 0,70) m^3 = 0,30 m^3 de epóxi. A massa de cada componente será

$$m_{\text{vidro-E}} = \frac{2,54 \times 10^6\,\text{g/m}^3}{\text{m}^3} \times 0,70\ \text{m}^3 = 1,77 \times 10^6\,\text{g}$$

e

$$m_{\text{epóxi}} = \frac{1,1 \times 10^6\,\text{g/m}^3}{\text{m}^3} \times 0,30\ \text{m}^3 = 0,33\ \times 10^6\,\text{g}$$

fornecendo

$$\%\,\text{p vidro} = \frac{1,77 \times 10^6\,\text{g/m}^3}{(1,77 + 0,33) \times 10^6\,\text{g}} = 100 = 84,3\%$$

(b) A densidade será dada por

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{(1,77 + 0,33) \times 10^6\,\text{g/m}^3}{\text{m}^3} = 2,10 \times 10^6\,\text{g/m}^3$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.2

A hemicelulose é um componente importante na madeira. Calcule seu peso molecular para um grau de polimerização de 200.

SOLUÇÃO

O mero da celulose é dado na Tabela 13.1 e pode ser descrito de forma compacta como

$$C_6H_{10}O_5$$

Relembramos do Capítulo 13 que o peso molecular de um polímero é simplesmente o grau de polimerização vezes o peso molecular de seu mero. Usando os dados do Apêndice 1, podemos escrever

peso molar

$$= (200)(6 \times 12{,}01 + 10 \times 1{,}008 + 5 \times 16{,}00) \text{ g/mol}$$

$$= 32.430 \text{ g/mol}$$

PROBLEMA PRÁTICO 14.1

No Exemplo de Problema 14.1, encontramos a densidade de um compósito típico de fibra de vidro. Repita os cálculos para **(a)** 50% vol e **(b)** 75% vol de fibras de vidro-E em uma matriz de epóxi.

PROBLEMA PRÁTICO 14.2

Calcule o peso molecular de uma molécula de hemicelulose com um grau de polimerização **(a)** $n = 150$ e **(b)** $n = 250$. (Veja o Exemplo de Problema 14.2.)

O MUNDO DOS MATERIAIS

Um novo compósito para o osso sintético

As caixas em destaque anteriores, nos capítulos 12 e 13, apresentaram uma cerâmica [hidroxiapatita (HA)] e um polímero (colágeno) como componentes principais do osso natural. Com essa combinação em escala microscópica (43% p HA e 36% p colágeno), o osso também é um bom exemplo de material compósito. O restante da composição de osso é de líquidos viscosos. De uma maneira geral, esse compósito pode ser considerado um dos principais materiais de construção da natureza.

(Cortesia da Zimmer Corporation.)

As propriedades mecânicas adequadas do osso, combinadas com sua capacidade de se reparar e remodelar, tornam os esqueletos dos animais sistemas estruturais impressionantes. No entanto, um trauma ocasional pode estender o osso além de sua capacidade de completo auto-reparo. Os cirurgiões ortopédicos usam o termo *grandes defeitos* para descrever as lacunas da ordem de centímetros no sistema esquelético. Historicamente, esses defeitos eram reparados removendo-se osso de outra parte do corpo (enxerto de osso autógeno, ou autotransplante) ou usando-se ossos de cadáveres (aloenxertos). Cada uma dessas cirurgias apresenta problemas. Autotransplantes causam convalescença e têm custos significativos, enquanto os aloenxertos apresentam riscos significativos de reação imunológica e transmissão de doenças.

Um exemplo de compósito projetado para preencher essas lacunas é o produto *Collagraft* (veja a foto). Nesse sistema, partículas de cerâmica em escala milimétrica são embutidas em uma matriz de colágeno (veja a micrografia). Cada partícula de cerâmica, na verdade, é uma fina mistura de grãos em escala micrométrica de HA e trifosfato de cálcio (TCP), um material quimicamente semelhante à HA, mas que reage muito mais rapidamente com o ambiente fisiológico. Essa combinação é eficiente porque o TCP é reabsorvido pelo corpo em alguns dias, permitindo a rápida conexão do implante com o osso natural, e a HA mantém sua integridade estrutural por alguns meses, enquanto o novo osso cresce e preenche a região com problema. O colágeno parece facilitar a formação do novo osso em um papel semelhante ao do crescimento normal do osso. O desempenho do compósito é melhorado pelo acréscimo da medula óssea do paciente ao material comercial, imitando, assim, o terceiro componente (fluidos viscosos) do osso natural.

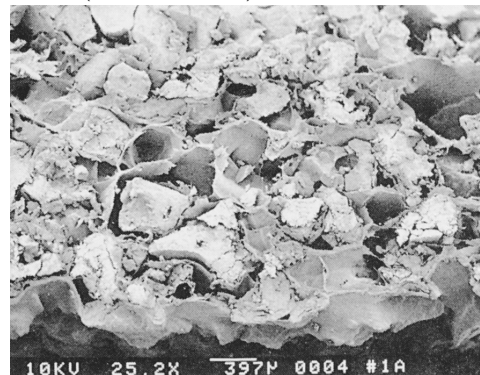



Imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito agregado composto de grânulos de cerâmica (hidroxiapatita mais trifosfato de cálcio) em uma matriz polimérica (colágeno). A imagem mostra o colágeno como um cinza mais escuro. [De J. P. McIntyre, J. F. Shackelford, M. W. Chapman e R. R. Pool, Bull. *Amer. Ceram. Soc.* 70 1499 (1991).]

14.2 Compósitos agregados

A fibra de vidro é um exemplo conveniente e familiar de compósito reforçado com fibras. De modo semelhante, o **concreto** é um excelente exemplo de **compósito agregado**, no qual partículas reforçam uma matriz. O concreto comum é formado por brita e areia em uma matriz de aluminossilicato de cálcio (cimento). Assim como a madeira, esse material de construção comum é usado em quantidades incríveis. O peso de concreto usado anualmente excede o de todos os metais juntos.

Para o concreto, o **agregado** é uma combinação de areia (agregado fino) e brita (agregado grosso). Esse componente do concreto é um material natural como a madeira. Normalmente, esses materiais são escolhidos por sua densidade e resistência relativamente altas. Uma tabela de composições de agregados seria complexa e sem muito sentido. Em geral, os materiais agregados são silicatos geológicos escolhidos a partir de depósitos disponíveis na região. Assim, eles são exemplos complexos e relativamente impuros dos silicatos cristalinos introduzidos na Seção 12.1. As rochas ígneas são exemplos comuns. *Ígneo* significa 'solidificado a partir de um estado pastoso'. Para as rochas ígneas rapidamente resfriadas, alguma fração do material resultante pode ser não-cristalina, correspondendo aos silicatos vítreos introduzidos na Seção 12.2. Os tamanhos de partícula relativos de areia e brita são medidos e controlados pela passagem desses materiais por peneiras-padrão. Os tamanhos das aberturas de telas de peneira são indicados na Tabela 14.5.

Tabela 14.5 Tamanhos de aberturas em peneiras-padrão[a]

Designação da peneira	Abertura (mm)
Agregado grosso (brita)	
6	152,4
3	76,2
$1\frac{1}{2}$	38,1
$\frac{3}{4}$	19,1
$\frac{3}{8}$	9,5
Agregado fino (areia)	
4	4,75
8	2,36
16	1,18
30	0,6
50	0,3
100	0,15

[a] As designações de peneira para a faixa de agregado grosso correspondem às dimensões da abertura em polegadas. Para a faixa de agregado fino, a designação indica o número de orifícios por polegada linear.

Uma distribuição típica do tamanho de partícula, para agregados finos e grossos, é ilustrada na Figura 14.7. O motivo para uma combinação de agregados finos e grossos em determinada mistura de concreto pode ser entendido examinando-se a Figura 14.8, a qual mostra que o espaço é preenchido de forma mais eficiente por uma variedade de tamanhos de partícula. As partículas finas preenchem os interstícios entre as partículas grandes. A combinação de agregados finos e grossos é responsável por 60–75% do volume total do concreto final.

A matriz que envolve o agregado é o **cimento**, que, como o nome indica, liga as partículas agregadas em um sólido rígido. O concreto moderno utiliza o **cimento**

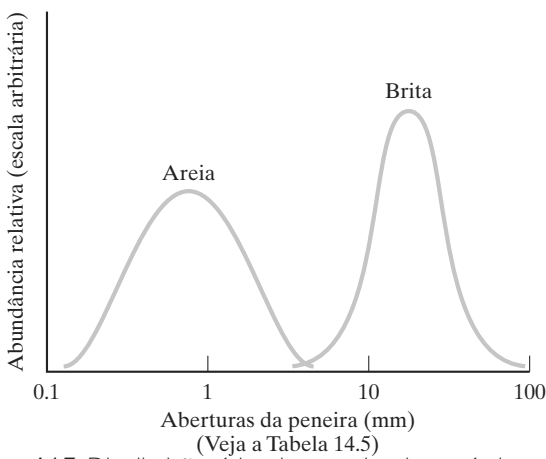



Figura 14.7 Distribuição típica de tamanho de partícula para agregado no concreto. (Observe a escala logarítmica para os tamanhos de partículas classificados através das aberturas da peneira.)

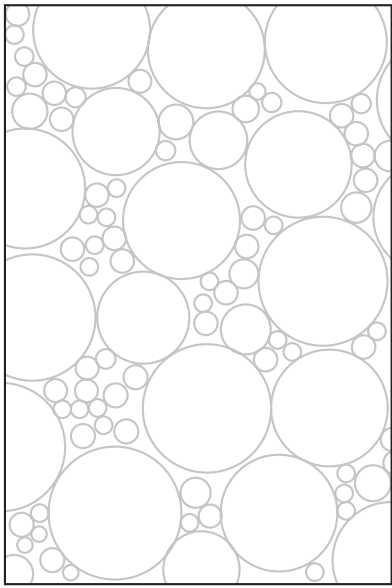



Figura 14.8 O preenchimento do volume de concreto com agregado é auxiliado por uma larga distribuição de tamanhos de partículas. As partículas menores preenchem espaços entre as maiores. Essa visão, naturalmente, é um esquema bidimensional.

portland (que recebe o nome da Ilha de Portland, na Inglaterra, onde uma rocha calcária assemelha-se ao produto sintético), um aluminossilicato de cálcio. Na verdade, existem cinco tipos comuns de cimento portland, como mostra a Tabela 14.6. Eles diferem nas concentrações relativas de quatro minerais que contêm cálcio. As variações resultantes nas características são mostradas na Tabela 14.6. A matriz é formada pela adição de água ao pó de cimento apropriado. Os tamanhos das partículas para os pós de cimento são relativamente pequenos em comparação com o mais fino dos agregados. A variação no tamanho das partículas do cimento pode afetar fortemente a taxa em que o cimento se hidrata. É essa reação de hidratação que endurece o cimento e produz a ligação química da matriz com as partículas agregadas. Como você poderia esperar pelo exame das composições complexas do cimento portland (Tabela 14.6), a química do processo de hidratação é igualmente complexa. As principais reações de hidratação e os produtos finais associados são mostrados na Tabela 14.7.

O concreto constantemente é reforçado com barras de aço embutidas antes da preparação do cimento. Essa técnica é especialmente eficaz quando as barras são mantidas sob uma alta força de tração até que o concreto endureça. A subseqüente liberação da força de tração aplicada faz com que as barras se contraiam e coloquem o concreto sob uma tensão residual compressiva. Como resultado, esse concreto frágil, tipo cerâmica, é mais resistente a trincas. O **concreto protendido** não pode ser fraturado até que uma tensão de tração aplicada exceda, pelo menos, a magnitude da tensão residual compressiva. O concreto protendido é usado rotineiramente na construção de pontes.

Na tecnologia de polímeros, observamos diversos aditivos que fornecem certas características desejáveis ao produto final. Na tecnologia de cimento, existem **misturas**, que são aditivos que oferecem certas características. Qualquer componente do concreto que não seja agregado, cimento ou água é, por definição, um aditivo (Tabela 14.8). Um dos aditivos listados é o *incorporador de bolhas de ar*, que nos lembra que o ar pode ser considerado um quarto componente do concreto. Praticamente todo concreto estrutural contém algum ar aprisionado. O aditivo aumenta a concentração das bolhas de ar capturadas, normalmente para aumentar a trabalhabilidade durante a conformação e a resistência a ciclos de gelo/degelo.

Embora o concreto seja um material de engenharia importante, um grande número de outros sistemas de compósitos é baseado em reforço com partículas. Alguns exemplos aparecem na Tabela 14.9. Assim

Tabela 14.6 Composições dos cimentos portland

		Composição[b] (% p)				
Tipo ASTM[a]	**Características**	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	**Outras**[c]
I	Padrão	45	27	11	8	9
II	Calor de hidratação reduzido e maior resistência a sulfatos	44	31	5	13	7
III	Alta resistência inicial (associada a alto calor de hidratação)	53	19	11	9	8
IV	Baixo calor de hidratação (menor que o do tipo II e especialmente bom para estruturas sólidas)	28	49	4	12	7
V	Resistência a sulfatos (melhor que a do tipo II e especialmente boa para estruturas marinhas)	38	43	4	9	6

Fonte: Dados de R. Nicholls, *Composite Construction Materials Handbook*, Nova Jersey: Prentice Hall, Inc., 1976.
[a] American Society for Testing and Materials.
[b] Uma notação abreviada é usada na tecnologia de cimento: $C_3S = 3CaO \cdot SiO_2$, $C_2S = 2CaO \cdot SiO_2$, $C_3A = 3CaO \cdot Al_2O_3$, e $C_4AF = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$.
[c] Primeiro, óxidos simples (MgO, CaO, óxidos alcalinos) e $CaSO_4$.

Tabela 14.7 Principais reações[a] de hidratação do cimento portland

(1) $2C_3S + 6H \rightarrow 3Ch + C_3S_2H_3$ (tobermorita)
(2) $2C_2S + 4H \rightarrow Ch + C_3S_2H_3$
(3) $C_3A + 10H + CsH_2 \rightarrow C_3ACSH_{12}$ (monossulfato de alumino cálcico hidratado)
(4) $C_3A + 12H + Ch \rightarrow C_3AChH_{12}$ (aluminato tetracálcio hidratado)
(5) $C_4AF + 10H + 2Ch \rightarrow C_6AFH_{12}$ (aluminoferrito cálcico hidratado)

Fonte: Dados de R. Nicholls, *Composite Construction Materials Handbook*, Nova Jersey: Prentice Hall, Inc., 1976.
[a] A notação abreviada da tecnologia de cimento é $C_3S = 3CaO \cdot SiO_2$, $C_2S = 2CaO \cdot SiO_2$, $C_3A = 3CaO \cdot Al_2O_3$, $C_4AF = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $H = H_2O$, $Ch = Ca(OH)_2$ e $Cs = CaSO_4$.

Tabela 14.8 Misturas

Tipo	Características	Exemplo
Aceleradores	Dão resistência e cura mais cedo	$CaCl_2$
Incorporadores de ar	Reduzem a tensão interfacial entre ar e água para formar bolhas de ar retidas, facilitando o manuseio e aumentando a durabilidade sob ciclos de congelamento/descongelamento	Lauril sulfato de sódio
Ligantes	Ligação entre concreto fresco e endurecido	Partículas finas de ferro mais cloreto
Agentes corantes	Fornecem cor para a superfície	Pigmentos inorgânicos[a]
Aditivos de expansão	Reduzem a contração que ocorre devido à formação de uma ferrugem em expansão	Partículas finas de ferro mais cloreto
Formadores de gás	Reagem com hidróxidos para produzir bolhas de H_2 resultando em uma estrutura porosa (celular)	Pó de alumínio
Pozolanas	A sílica reage com o CaO livre para produzir C_2S hidratado adicional, que reduz o calor de hidratação	Cinza vulcânica
Retardadores	Retardam a cura e impedem a ligação entre concreto endurecido e fresco	Sais lignossulfonados
Endurecedores de superfície	Produzem superfícies resistentes à abrasão	Partículas de alumina fundidas
Redutores de água	Aumentam a trabalhabilidade	Sais lignossulfonados

Fonte: R. Nicholls, *Composite Construction Materials Handbook*, Nova Jersey: Prentice Hall, Inc., 1976.
[a] Veja íons de coloração típicos na Tabela 16.3.

como a Tabela 14.3, esses sistemas incluem alguns de nossos materiais de engenharia mais sofisticados. Dois grupos de compósitos modernos são identificados na Tabela 14.9. O termo **compósitos particulados** refere-se especificamente aos sistemas em que as partículas dispersas são relativamente grandes (com, pelo menos, vários micrometros de diâmetro) e estão presentes em concentrações relativamente altas (maiores que 25% vol e freqüentemente entre 60% e 90% vol). Já encontramos um sistema de materiais que pode ser incluído nessa categoria – os polímeros que contêm cargas, discutidos na Seção 13.5. Lembre-se de que os pneus de automóveis são uma borracha com aproximadamente um terço de partículas de negro de fumo.

Um bom exemplo de compósito particulado é WC/Co, um excelente material para ferramenta de corte. Um carbeto de alta dureza na matriz metálica dúctil é um exemplo importante de **cermet**, um compósito de cerâmica–metal. O carbeto é capaz de cortar aço endurecido, mas precisa da resiliência fornecida pela matriz dúctil, o que também impede a propagação de trincas que seriam causadas pelo contato partícula–partícula da fase frágil do carbeto. Como as fases de cerâmica e metal são relativamente refratárias, elas podem suportar as altas temperaturas geradas pelo processo de usinagem. Os **metais reforçados por dispersão** contêm concentrações muito pequenas (menos de 15% vol) de partículas de óxido com pequenos diâmetros (0,01 a 0,1 μm de diâmetro.) As partículas de óxido fortalecem o metal, servindo como obstáculos ao movimento de discordâncias. Esse conceito pode ser avaliado pela discussão na Seção 6.3 e na Figura 6.25. Na Seção 14.4, veremos que uma dispersão de 10% vol de Al_2O_3 no alumínio pode aumentar o limite de resistência à tração por um fator de até 4.

Tabela 14.9 Sistemas de compósitos agregados diferentes do concreto

Compósitos particulados
Elastômero termoplástico (elastômero no polímero termoplástico)
SiC em Al
W em Cu
Mo em Cu
WC em Co
W em NiFe
Metais reforçados por dispersão
Al_2O_3 em Al
Al_2O_3 em Cu
Al_2O_3 em Fe
ThO_2 em Ni

Fonte: Dados de L. J. Broutman e R. H. Krock (eds.), *Modern Composite Materials*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1967, capítulos 16 e 17; e K. K. Chawla, Universidade do Alabama, Birmingham.

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.3

Referimo-nos ao cimento portland como um aluminossilicato de cálcio. Calcule o percentual em peso total de $CaO + Al_2O_3 + SiO_2$ no cimento portland tipo I. (Ignore quaisquer óxidos puros, como CaO, que poderiam contribuir para a coluna 'outras' da Tabela 14.6.)

SOLUÇÃO

Se considerarmos 100 kg de cimento tipo I, descrito na Tabela 14.6, ele conterá 45 kg de C_3S, 27 kg de C_2S, 11 kg de C_3A, e 8 kg de C_4AF, onde a notação da tecnologia de cimento é utilizada (por exemplo, C = CaO). Usando os dados do Apêndice 1, podemos determinar as frações em peso de cada composto:

fração em peso de CaO em C_3S

$$= \frac{3(\text{peso molar CaO})}{3(\text{peso molar CaO}) + (\text{peso molar SiO}_2)}$$

$$= \frac{3(40,08+16,00)}{3(40,08+16,00)+(28,09+2\times 16,00)}$$

$$= 0,737$$

e

fração em peso de SiO_2 em C_3S = 1,000 – 0,737 = 0,263.

De modo semelhante,

fração em peso de CaO em C_2S

$$= \frac{2(40,08+16,00)}{2(40,08+16,00)+(28,09+2\times 16,00)}$$

$$= 0,651$$

fração em peso de SiO_2 em C_2S = 1,000 – 0,651 = 0,349

fração em peso de CaO em C_3A

$$= \frac{3(40,08+16,00)}{3(40,08+16,00)+(2\times 26,98+3\times 16,00)}$$

$$= 0,623$$

fração em peso de Al_2O_3 em C_3A = 1,000 – 0,623 = 0,377

fração em peso de CaO em C_4AF

$$= \frac{4(40,08+16,00)}{4(40,08+16,00)+(2\times 26,98+3\times 16,00) + (2\times 55,85+3\times 16,00)}$$

$$= 0,462$$

e

fração em peso de Al_2O_3 em C_4AF

$$= \frac{2\times 26,98+3\times 16,00}{4(40,08+16,00)+(2\times 26,98+3\times 16,00) + (2\times 55,85+3\times 16,00)}$$

$$= 0,210.$$

Massa total de CaO:

$$m_{CaO} = (x_{CaO/C_3S})(m_{C_3S}) + (x_{CaO/C_2S})(m_{C_2S}) + (x_{CaO/C_3A})(m_{C_3A}) + (x_{CaO/C_4AF})(m_{C_4AF})$$
$$= (0,737)(45\text{ kg}) + (0,651)(27\text{ kg}) + (0,623)(11\text{ kg}) + (0,462)(8\text{ kg}) = 61,3\text{ kg}.$$

De modo semelhante,

$$m_{Al_2O_3} = (0,377)(11\text{ kg}) + (0,210)(8\text{ kg}) = 5,8\text{ kg}$$

e

$$m_{SiO_2} = (0,263)(45\text{ kg}) + (0,349)(27\text{ kg}) = 21,3\text{ kg}.$$

Como lidamos com 100 kg de cimento, essas massas são numericamente iguais aos percentuais em peso, dando

$$\%\text{ p total }(CaO + Al_2O_3 + SiO_2) = (61,3 + 5,8 + 21,3)\% = 88,4\%.$$

Nota: Desconsiderando quaisquer óxidos puros, o cimento portland tipo I é composto por aproximadamente 90% p de um aluminossilicato de cálcio.

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.4

Um alumínio reforçado por dispersão contém 10% vol Al_2O_3. Supondo que a fase metálica seja basicamente alumínio puro, calcule a densidade do compósito. (A densidade do Al_2O_3 é $3,97 \times 10^6$ g/m³.)

SOLUÇÃO

No Apêndice 1, vemos que

$$\rho_{Al} = 2,70 \times 10^6 \text{ g/m}^3.$$

Para 1 m³ de compósito, teremos 0,1 m³ de Al_2O_3 e 1,0 – 0,1 = 0,9 m³ de Al. A massa de cada componente será

$$m_{Al_2O_3} = 3,97 \frac{10^6\text{ g}}{\text{m}^3} \times 0,1 = 0,40 \times 10^6\text{ g}$$

e

$$m_{Al} = 2,70 \frac{10^6\text{ g}}{\text{m}^3} \times 0,9 = 2,43 \times 10^6\text{ g}$$

fornecendo

$$\rho_{\text{compósito}} = \frac{m}{V} = \frac{(0,40+2,43)\times 10^6\text{ g}}{1\text{ m}^3} = 2,83 \times 10^6\text{ g/m}^3$$

PROBLEMA PRÁTICO 14.3

Calcule o percentual em peso do CaO + Al_2O_3 + SiO_2 no cimento portland tipo III. (Veja o Exemplo de Problema 14.3.)

PROBLEMA PRÁTICO 14.4

Calcule a densidade de um compósito particulado que contém 50% vol de partículas de tungstênio em uma matriz de cobre. (Veja o Exemplo de Problema 14.4.)

14.3 Média das propriedades

É óbvio que as propriedades dos compósitos, de alguma forma, devem representar uma média das propriedades de seus componentes individuais. No entanto, a natureza exata da 'média' é uma função sensível da geometria microestrutural. Devido à grande variedade dessas geometrias nos compósitos modernos, devemos ter cuidado com generalizações. Assim, identificaremos alguns dos exemplos importantes.

A Figura 14.9 ilustra três geometrias idealizadas: (a) uma direção paralela às fibras contínuas em uma matriz (fases em paralelo), (b) uma direção perpendicular à direção das fibras contínuas (fases em série), e (c) uma direção relativa a um compósito agregado uniformemente disperso. Os dois primeiros casos representam extremos na natureza altamente anisotrópica dos compósitos fibrosos, como fibra de vidro e madeira. O terceiro caso representa um modelo idealizado da natureza relativamente **isotrópica** do concreto (ou seja, suas propriedades tendem a não variar com a direção). Agora, consideraremos esses casos individualmente. A cada vez, usaremos o módulo de elasticidade para ilustrar a **média das propriedades**, que é coerente com nossa ênfase nas aplicações estruturais dos compósitos.

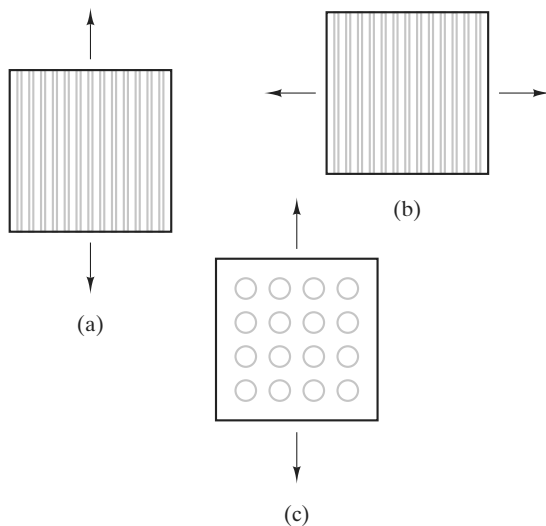



Figura 14.9 Três geometrias de compósito idealizadas: (a) uma direção paralela às fibras contínuas em uma matriz, (b) uma direção perpendicular às fibras contínuas em uma matriz, e (c) uma direção relativa a um compósito agregado uniformemente disperso.

CARREGAMENTO PARALELO ÀS FIBRAS DE REFORÇO – ISODEFORMAÇÃO

O tensionamento uniaxial da geometria da Figura 14.9a é mostrado na Figura 14.10. Se a matriz estiver intimamente ligada às fibras de reforço, as deformações da matriz e das fibras precisam ser as mesmas. Essa condição de **isodeformação** é verdadeira, embora os módulos elásticos dos componentes tendam a ser muito diferentes. Em outras palavras,

$$\epsilon_c = \frac{\sigma_c}{E_c} = \epsilon_m = \frac{\sigma_m}{E_m} = \epsilon_f = \frac{\sigma_f}{E_f} \tag{14.2}$$

onde todos os termos são definidos na Figura 14.10. Também é aparente que a carga suportada pelo compósito, P_c, é a soma algébrica das cargas suportadas por cada componente:

$$P_c = P_m + P_f \tag{14.3}$$

Cada carga é igual, por definição, a uma tensão vezes uma área; ou seja,

$$\sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_f A_f \tag{14.4}$$

onde, novamente, os termos são ilustrados na Figura 14.10. Combinando as equações 14.2 e 14.4, temos

$$E_c \epsilon_c A_c = E_m \epsilon_m A_m + E_f \epsilon_f A_f \tag{14.5}$$

Observe que $\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_f$ e divida os dois lados da Equação 14.4 por A_c:

$$E_c = E_m \frac{A_m}{A_c} + E_f \frac{A_f}{A_c} \tag{14.6}$$

Devido à geometria cilíndrica da Figura 14.10, a fração em área também é a fração em volume, ou

$$E_c = v_m E_m + v_f E_f \tag{14.7}$$

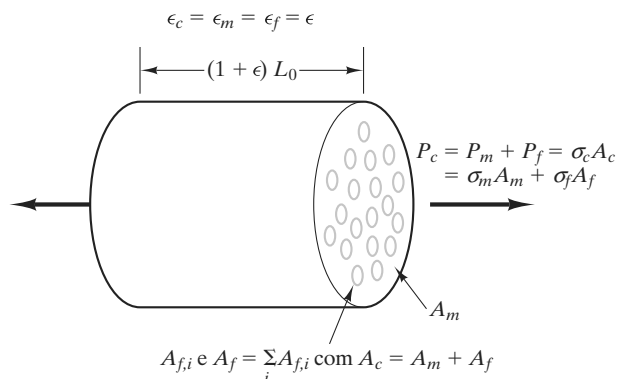



Figura 14.10 Tensionamento uniaxial de um compósito com reforço de fibras contínuas. A carga é paralela às fibras de reforço. Os termos das equações 14.2 a 14.4 são ilustrados.

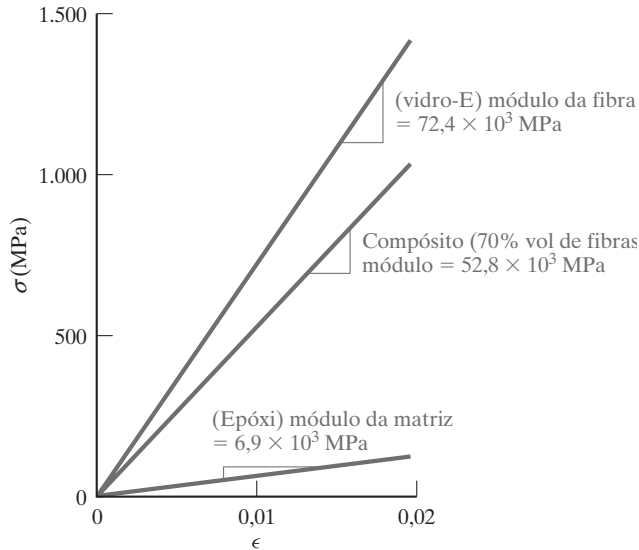



Figura 14.11 Gráficos simples de tensão–deformação para um compósito e seus componentes fibra e matriz. A inclinação de cada gráfico indica o módulo de elasticidade. O módulo do compósito é dado pela Equação 14.7.

onde v_m e v_f são as frações em volume da matriz e das fibras, respectivamente. Nesse caso, naturalmente, $v_m + v_f$ precisa ser igual a 1. A Equação 14.7 é um resultado importante. Ela identifica o módulo de um compósito fibroso carregado em sentido axial como uma média ponderada simples dos módulos de seus componentes. A Figura 14.11 mostra o módulo como a inclinação de uma curva tensão–deformação para um compósito com 70% vol de fibras de reforço. Nessa fibra de vidro típica (epóxi reforçado com vidro-E), o módulo de fibra de vidro ($72,4 \times 10^3$ MPa) é aproximadamente 10 vezes maior que o módulo da matriz polimérica ($6,9 \times 10^3$ MPa). O módulo do compósito, embora não igual ao do vidro, é substancialmente maior que o da matriz.

Igualmente significativa para a contribuição relativa das fibras de vidro ao módulo do compósito é a fração da carga total do compósito, P_c, na Equação 14.3, suportada pelas fibras carregadas em sentido axial. Pela Equação 14.3, observamos que

$$\frac{P_f}{P_c} = \frac{\sigma_f A_f}{\sigma_c A_c} = \frac{E_f \epsilon_f A_f}{E_c \epsilon_c A_c} = \frac{E_f}{E_c} v_f \qquad (14.8)$$

Para o exemplo de fibra de vidro em discussão, $P_f / P_c = 0,96$; ou seja, quase toda a carga uniaxial é suportada pelos 70% vol de fibras de módulo alto. Essa geometria é uma aplicação ideal de um compósito. Os altos módulos e resistências das fibras são efetivamente transmitidos ao compósito como um todo. Ao mesmo tempo, a ductilidade da matriz está disponível para produzir um material substancialmente menos frágil do que o próprio vidro.

O resultado da Equação 14.7 não é exclusivo para o módulo de elasticidade. Diversas propriedades importantes exibem esse comportamento, o que é especialmente verdadeiro para as propriedades de transporte. Em geral, podemos escrever

$$X_c = v_m X_m + v_f X_f \qquad (14.9)$$

onde X pode ser difusividade, D (veja a Seção 5.3); condutividade térmica, k (veja a Seção 7.3); ou condutividade elétrica, σ (veja a Seção 15.1). A razão de Poisson para o carregamento paralelo às fibras de reforço também pode ser prevista pela Equação 14.9.

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.5

Calcule o módulo do compósito para o poliéster reforçado com 60% vol de vidro-E sob condições de isodeformação, usando dados da Seção 14.4.

SOLUÇÃO

Esse problema é uma aplicação direta da Equação 14.7:

$$E_c = v_m E_m + v_f E_f$$

Os dados para os módulos elásticos dos componentes podem ser encontrados nas tabelas 14.10 e 14.11:

$$E_{\text{poliéster}} = 6,9 \times 10^3 \text{ MPa}$$

e

$$E_{\text{vidro-E}} = 72,4 \times 10^3 \text{ MPa}$$

fornecendo

$$E_c = (0,4)(6,9 \times 10^3 \text{ MPa}) + (0,6)(72,4 \times 10^3 \text{ MPa})$$
$$= 46,2 \times 10^3 \text{ MPa}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.6

Calcule a condutividade térmica paralela às fibras de reforço contínuas em um compósito com 60% vol de vidro-E em uma matriz de poliéster. [A condutividade térmica do vidro-E é de 0,97 W/(m · K) e para o poliéster é de 0,17 W/(m · K). Esses dois valores são à temperatura ambiente.]

SOLUÇÃO

Esse problema é semelhante ao do cálculo no Exemplo de Problema 14.5. Usamos a Equação 14.9 com X sendo a condutividade térmica k:

$$k_c = v_m k_m + v_f k_f$$
$$= (0,4)[0,17 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}] + (0,6)[0,97 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}]$$
$$= 0,65 \text{W/(m} \cdot \text{K)}$$

PROBLEMA PRÁTICO 14.5

Calcule o módulo do compósito para um compósito com 50% vol de vidro-E em uma matriz de poliéster. (Veja o Exemplo de Problema 14.5.)

PROBLEMA PRÁTICO 14.6

A condutividade térmica de um compósito de fibra de vidro em particular é calculada no Exemplo de Problema 14.6. Repita esse cálculo para um compósito com 50% vol de vidro-E em uma matriz de poliéster.

CARREGAMENTO PERPENDICULAR ÀS FIBRAS DE REFORÇO – ISOTENSÃO

A condição de isotensão com carregamento perpendicular às fibras de reforço produz um resultado substancialmente diferente da condição de isodeformação com carregamento paralelo. Essa condição de **isotensão** é definida por

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f \qquad (14.10)$$

Essa condição de carregamento pode ser representada por um modelo simples ilustrado na Figura 14.12. Nesse caso, o alongamento total do compósito na direção da aplicação da tensão (ΔL_c) é a soma dos alongamentos dos componentes da matriz e da fibra:

$$\Delta L_c = \Delta L_m + \Delta L_f \qquad (14.11)$$

Dividindo pelo tamanho total do compósito (L_c) na direção da tensão, temos

$$\frac{\Delta L_c}{L_c} = \frac{\Delta L_m}{L_c} + \frac{\Delta L_f}{L_c} \qquad (14.12)$$

Devido à geometria da Figura 14.12, a extensão de cada componente na direção da tensão é proporcional à sua fração em área; ou seja,

$$L_m = A_m L_c \qquad (14.13)$$

e

$$L_f = A_f L_c \qquad (14.14)$$

[É preciso ter algum cuidado aqui. A medida do comprimento (e da deformação) agora diz respeito à direção da aplicação da tensão. Contudo, os termos de área ainda se referem à área da seção transversal, conforme definida anteriormente na Figura 14.10.] A combinação das equações 14.13 e 14.14 com a Equação 14.12 fornece

$$\frac{\Delta L_c}{L_c} = \frac{A_m \Delta L_m}{L_m} + \frac{A_f \Delta L_f}{L_f} \qquad (14.15)$$

Observando que a definição da deformação é $\epsilon = \Delta L/L$ e que a fração em área para um componente na Figura 14.12 é igual à sua fração em volume, podemos reescrever a Equação 14.15 como

$$\epsilon_c = v_m \epsilon_m + v_f \epsilon_f \qquad (14.16)$$

Observe a semelhança (e a diferença) desse resultado com a equação de tensão para o carregamento em isodeformação (Equação 14.4).

Como a condição de isotensão requer que $\sigma = E_c \epsilon_c = E_m \epsilon_m = E_f \epsilon_f$, podemos reescrever a Equação 14.16 como

$$\frac{\sigma}{E_c} = v_m \frac{\sigma}{E_m} + v_f \frac{\sigma}{E_f} \qquad (14.17)$$

Removendo o termo σ, ficamos com

$$\frac{1}{E_c} = \frac{v_m}{E_m} + \frac{v_f}{E_f} \qquad (14.18)$$

que pode ser rearranjado para nosso resultado final para o carregamento perpendicular às fibras:

$$E_c = \frac{E_m E_f}{v_m E_f + v_f E_m} \qquad (14.19)$$

Esse resultado pode ser comparado com o resultado na Equação 14.7, que forneceu o módulo do compósito para a carga de isodeformação. Os alunos acostumados com a teoria elementar dos circuitos elétricos notarão que as formas das equações 14.7 e 14.19 são o inverso daquelas para as equações de resistência (ou

Figura 14.12 O carregamento uniaxial de um compósito perpendicular à fibra de reforço pode ser representado de forma simples por essa lâmina.

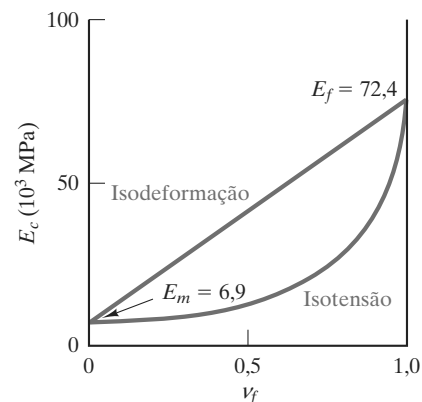



Figura 14.13 O módulo do compósito, E_c, é uma média ponderada dos módulos de seus componentes (E_m = módulo da matriz e E_f = módulo da fibra). Para o caso de isodeformação de carregamento paralelo (Equação 14.7), as fibras dão uma contribuição maior a E_c do que no carregamento em isotensão (perpendicular) (Equação 14.19). O gráfico mostra o caso específico do epóxi reforçado com vidro-E (veja a Figura 14.11).

resistividade) para circuitos em paralelos e em série. (Veja o comentário após a Equação 14.20.)

A conseqüência prática da Equação 14.19 é um uso menos eficiente do módulo alto das fibras de reforço. Esse conceito é ilustrado na Figura 14.13, que mostra que o módulo da matriz domina o módulo do compósito, exceto para concentrações muito altas das fibras. Para o exemplo considerado na seção de isodeformação ($v_f = 0{,}7$), o módulo do compósito sob carregamento em isotensão é $18{,}8 \times 10^3$ MPa, que é substancialmente menor que o valor $52{,}8 \times 10^3$ MPa em isodeformação.

Assim como a semelhança entre as equações 14.7 e 14.9, verificamos que o módulo não é a única propriedade que segue uma forma como a Equação 14.19. Em geral, podemos escrever

$$X_c = \frac{X_m X_f}{v_m X_f + v_f X_m} \qquad (14.20)$$

onde, novamente, X pode ser a difusividade, D; a condutividade térmica, k; ou a condutividade elétrica, σ. (Observe que a equação em série para a resistividade elétrica, ρ, tem a forma das equações 14.7 e 14.9, pois $\rho = 1/\sigma$.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.7

Calcule o módulo elástico e a condutividade térmica perpendicular às fibras de reforço contínuas em um compósito vidro-E (60% vol)/poliéster.

SOLUÇÃO

Esse problema de isotensão pode ser comparado com o problema de isodeformação tratado nos exemplos de problema 14.5 e 14.6. Para ambos os parâmetros (E e k), uma equação em série é válida. Para o módulo elástico, essa é a Equação 14.19:

$$E_c = \frac{E_m E_f}{v_m E_f + v_f E_m}$$

Usando os dados coletados para o Exemplo de Problema 14.5, temos

$$E_c = \frac{(6{,}9\times10^3\ \text{MPa})(72{,}4\times10^3\ \text{MPa})}{(0{,}4)(72{,}4\times10^3\ \text{MPa})+(0{,}6)(6{,}9\times10^3\ \text{MPa})}$$

$$= 15{,}1\times10^3\ \text{MPa}$$

Para a condutividade térmica, aplicamos a Equação 14.20 e os dados mostrados no Exemplo de Problema 14.6:

$$k_c = \frac{k_m k_f}{v_m k_f + v_f k_m}$$

$$= \frac{[0{,}17\ \text{W/(m}\cdot\text{K)}][0{,}97\ \text{W/(m}\cdot\text{K)}]}{(0{,}4)[0{,}97\ \text{W/(m}\cdot\text{K)}]+(0{,}6)[0{,}17\ \text{W/(m}\cdot\text{K)}]}$$

$$= 0{,}34\ \text{W/(m}\cdot\text{K)}$$

PROBLEMA PRÁTICO 14.7

Calcule o módulo elástico e a condutividade térmica perpendicular às fibras de reforço contínuas para um compósito com 50% vol de vidro-E em uma matriz de poliéster. (Veja o Exemplo de Problema 14.7.)

CARREGANDO UM COMPÓSITO AGREGADO UNIFORMEMENTE DISPERSO

A tensão uniaxial da geometria isotrópica da Figura 14.9c aparece na Figura 14.14. Um tratamento rigoroso desse sistema pode ser muito complexo, dependendo da natureza específica das fases dispersas e contínuas. Felizmente, os resultados dos dois casos anteriores (compósitos de fibra sob isodeformação e isotensão) servem como limites superior e inferior para o caso agregado. Uma aproximação simples dos resultados para compósitos agregados é obtida observando-se que as equações 14.7 e 14.19 podem ser escritas no formato geral

$$E_c^n = v_l E_l^n + v_h E_h^n \qquad (14.21)$$

onde o subscrito l refere-se à fase de módulo baixo e h refere-se à fase de módulo alto (fibras nos exemplos anteriores). Nessa equação, n é 1 para o caso de isodeformação (Equação 14.7) e –1 para o caso de isotensão (Equação 14.19). Em uma primeira aproximação, um agregado com módulo mais alto em uma matriz de módulo mais baixo pode ser representada por $n = 0$ na Equação 14.21. De modo semelhante, um agregado com módulo inferior em uma matriz com módulo superior pode ser representado por $n = \frac{1}{2}$. A Figura 14.15 resume esses casos. O caso de isodeformação ($n = 1$) para agregados dispersos pode ser imaginado como um caso extremo de bolas de borracha em uma

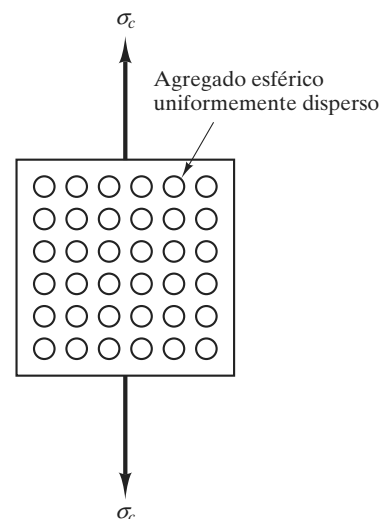



Figura 14.14 Tensionamento uniaxial de um compósito agregado isotrópico.

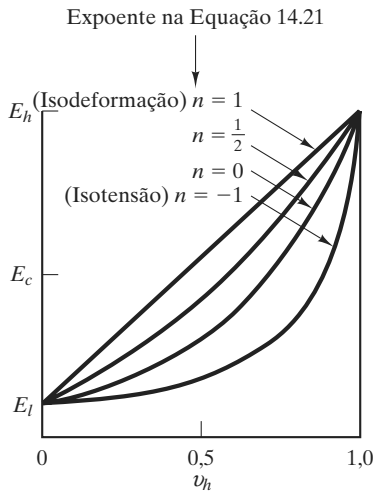



Figura 14.15 A dependência do módulo do compósito, E_c, com a fração em volume de uma fase de alto módulo, v_h, para um compósito agregado está geralmente entre os extremos das condições de isodeformação e isotensão. Dois exemplos simples são dados pela Equação 14.21 para $n = 0$ e $\frac{1}{2}$. Diminuir n de $a + 1$ para -1 representa uma tendência de um agregado de módulo relativamente baixo em uma matriz de módulo relativamente alto para o caso inverso de um agregado de módulo alto em uma matriz de módulo baixo.

matriz de aço, e o caso de isotensão ($n = -1$) pode ser imaginado como bolas de aço em uma matriz de borracha. É preciso ter um certo cuidado no uso da Figura 14.15, porque a fase de módulo alto pode ser o agregado ou a matriz, dependendo da natureza do estado da tensão. Para o concreto normal, o módulo do agregado é apenas ligeiramente maior que o da matriz de cimento. Mais uma vez, os resultados do módulo podem ser aplicados aos vários parâmetros de condutividade (D, k e σ).

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.8

A expressão geral para o módulo de um compósito agregado foi dada pela Equação 14.21. O módulo do compósito é 366×10^3 MPa para o agregado formado por 50% vol WC em uma matriz de Co. O módulo da fase WC é 704×10^3 MPa, e o módulo do Co é 207×10^3 MPa. Calcule o valor de n para que esse compósito seja usado em uma ferramenta de corte.

SOLUÇÃO

O valor de n que satisfará a Equação 14.21,

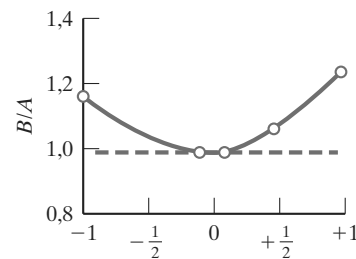
$$E_c^n = v_l E_l^n + v_h E_h^n$$

pode ser avaliado por tentativa e erro. Usando os dados indicados (em unidades de 10^3 MPa), podemos escrever

$$(366)^n = 0{,}5(207)^n + 0{,}5(704)^n$$

No texto, vemos que os valores típicos de n incluem $+1$, $+\frac{1}{2}$, 0 e -1. Na verdade, o caso de um agregado de módulo mais alto normalmente é representado por $n = 0$. No entanto, usar $n = 0$ na Equação 14.21 fornece o resultado trivial $1 = 1$. Para contornar esse problema, podemos considerar valores de n aproximando-se de zero, como $n = \pm 0{,}01$.
Agora, vamos construir uma tabela para testar a igualdade na Equação 14.21:

n	$(366)^n = A$	$0{,}5(207)^n + 0{,}5(704)^n = B$	B/A
+1	366	455,5	1,24
$+\frac{1}{2}$	19,1	20,5	1,07
+0,01	1,06	1,06	1,00
–0,01	0,943	0,942	0,999
–1	$2{,}73 \times 10^{-3}$	$3{,}13 \times 10^{-3}$	1,15

Um gráfico de B/A mostra claramente que ele se aproxima de 1 (ou seja, n resolve a Equação 14.21) à medida que n se aproxima de zero:

Portanto,

$$n \simeq 0$$

PROBLEMA PRÁTICO 14.8

No Exemplo de Problema 14.8, é tratado o caso de uma equação de módulo com $n = 0$. Estime o módulo do compósito para um caso recíproco em que o agregado é formado por 50% vol Co disperso em uma matriz de WC. Para esse caso, o valor de n pode ser considerado $\frac{1}{2}$.

RESISTÊNCIA INTERFACIAL

A média das propriedades em um material compósito útil pode ser representada pelos exemplos típicos que discutimos. Mas, antes de concluir esta seção, temos de observar uma consideração importante até aqui aceita sem questionamento. Ou seja, a interface entre a matriz e a fase descontínua precisa ser forte o suficiente para transmitir a tensão ou a deformação devida a uma carga mecânica de uma fase para a outra. Sem essa força, a fase dispersa pode deixar de se 'comunicar' com a matriz. Em vez de ter o 'melhor dos dois mundos', conforme indicado na introdução deste

capítulo, podemos, ao contrário, obter o pior comportamento de cada componente. As fibras de reforço que facilmente deslizam para fora de uma matriz podem ser um exemplo. A Figura 14.16 ilustra as microestruturas contrastantes de (a) interfaces fracamente ligadas e (b) interfaces fortemente ligadas em um compósito de fibra de vidro. Foi dedicado um esforço substancial para controlar a **resistência interfacial**. O tratamento da superfície, a composição química e a temperatura são algumas considerações na 'arte e ciência' da ligação interfacial. Em resumo, alguma resistência interfacial é exigida em todos os compósitos para garantir que a média das propriedades esteja disponível em níveis de tensão relativamente baixos.

Sob condições de isodeformação, o carregamento axial de uma fibra de reforço de tamanho finito leva a uma tensão de cisalhamento constante, τ, ao longo da superfície da fibra, que, por sua vez, leva ao acúmulo de tensão de tração próximo às extremidades da fibra. A Figura 14.17 mostra como a tensão de tração, σ, varia ao longo da fibra. Uma fibra 'longa' (Figura 14.17b) é aquela com tamanho maior que um tamanho crítico, l_c, no qual o meio da fibra atinge um valor máximo, constante, que corresponde à falha da fibra. Para obter eficiência máxima no reforço, o tamanho da fibra deve ser muito maior que l_c, para garantir que a tensão de tração média na fibra esteja próxima de $\sigma_{\text{crítico}}$.

Duas filosofias fundamentalmente diferentes são aplicadas em relação ao comportamento dos compósitos de fibra em níveis de tensão relativamente altos. Para compósitos de matriz de polímero e matriz metálica, a falha origina-se em ou ao longo das fibras de reforço. Como resultado, uma alta resistência interfacial é desejável para maximizar a resistência geral do compósito (Figura 14.16). Em compósitos de matriz de cerâmica, a falha geralmente se origina na matriz. Para maximizar a resiliência à fratura para esses materiais, é desejável que se tenha uma ligação interfacial relativamente fraca, que permita que as fibras deixem a matriz. Como resultado, uma trinca iniciada na matriz é desviada ao longo da interface matriz–fibra. Essa extensão aumentada do caminho da trinca melhora significativamente a resiliência à fratura. O mecanismo de saída da fibra para melhorar a resiliência à fratura é mostrado na Figura 14.18 e pode ser comparado com os dois mecanismos para cerâmicas não-reforçadas, ilustrados na Figura 8.7. Em geral, os compósitos de cerâmica alcançaram níveis de resiliência à fratura substancialmente mais altos que as cerâmicas não-reforçadas, sendo comuns valores entre 20 e 30 MPa $\sqrt{\text{m}}$.

14.4 Propriedades mecânicas dos compósitos

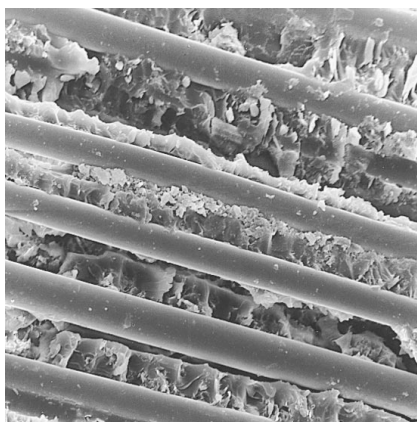
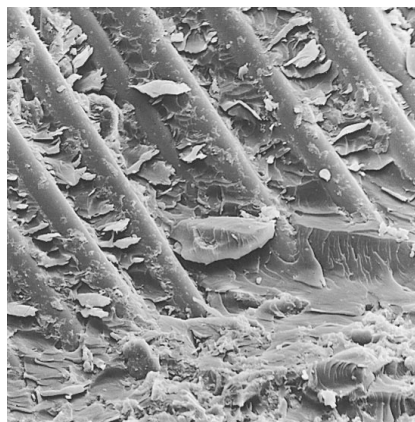
É óbvio, pela Seção 14.3, que citar um único número para determinada propriedade mecânica de determinado material compósito é algo potencialmente enganador. A concentração e a geometria da fase descontínua desempenham um papel importante. A menos que indicado de outra forma, pode-se assumir que as propriedades de compósitos citadas neste capítulo correspondem a condições ideais (por exemplo, carregamento paralelo às fibras de reforço). Também é útil ter informações sobre os materiais componentes separados do compósito. A Tabela 14.10 fornece algumas propriedades mecânicas fundamentais para

(a)

(b)

Figura 14.16 A utilidade de uma fase de reforço nesse compósito de matriz de polímero depende da resistência da ligação interfacial entre o reforço e a matriz. Essas micrografias eletrônicas de varredura contrastam (a) uma ligação fraca com (b) uma interface fortemente ligada. Em compósitos de matriz de metal, alta resistência interfacial também é desejável para garantir alta resistência global do compósito. (Cortesia da Owens-Corning Fiberglas Corporation.)

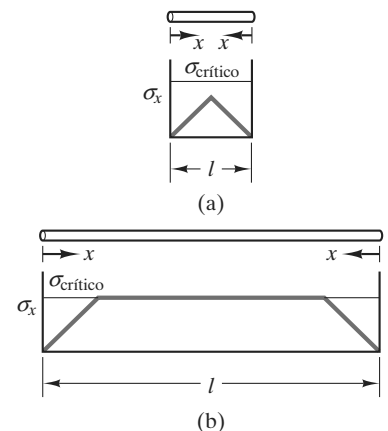



Figura 14.17 (a) Representação da tensão de tração ao longo de uma fibra 'curta' na qual o acúmulo de tensão próximo às extremidades da fibra nunca excede a tensão crítica associada à falha da fibra. (b) Um gráfico semelhante para o caso de uma fibra 'longa' na qual a tensão no meio da fibra atinge o valor crítico.

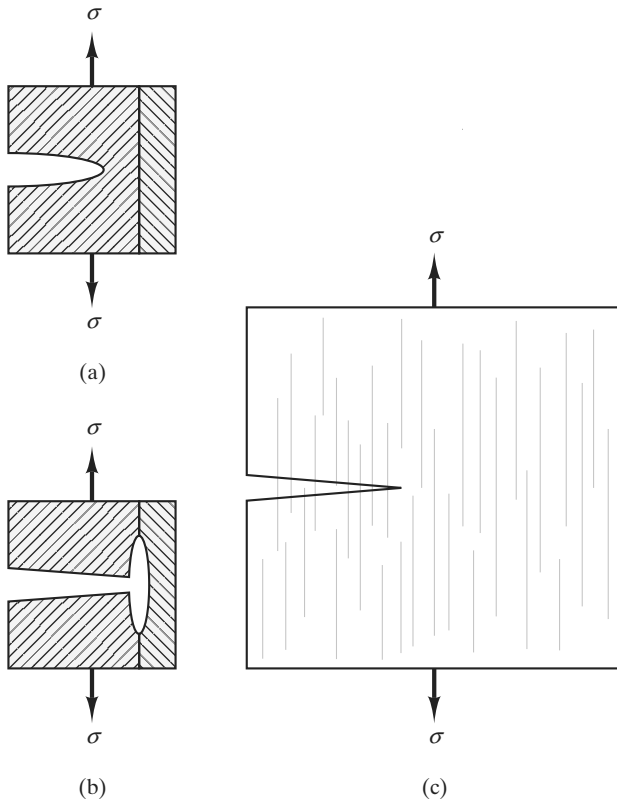



Figura 14.18 Para compósitos de matriz cerâmica, a baixa resistência interfacial é desejável (ao contrário do caso para os compósitos de matriz dúctil, como aqueles mostrados na Figura 14.16). Vemos que (a) uma trinca na matriz aproximando-se de uma fibra é (b) desviada ao longo da interface matriz–fibra. Para o compósito global (c), a maior extensão do caminho da trinca devido à remoção da fibra melhora significativamente a resiliência à fratura. (Dois mecanismos de endurecimento para cerâmicas não-reforçadas são ilustrados na Figura 8.7.)

Figura 14.19 A resiliência à fratura dessas cerâmicas estruturais é aumentada substancialmente pelo uso de uma fase de reforço. (Observe o mecanismo de aumento da resistência ilustrado na Figura 14.18.)

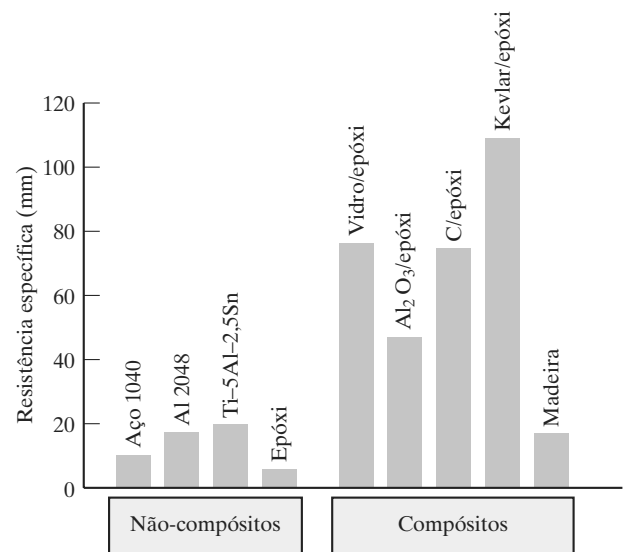



Figura 14.20 Um gráfico de barras dos dados da Tabela 14.13 ilustra o aumento substancial na resistência específica possível com os compósitos.

alguns dos materiais de matriz comuns. A Tabela 14.11 fornece uma lista semelhante para alguns materiais comuns de fase dispersa. A Tabela 14.12 mostra propriedades para diversos sistemas compósitos. Nas tabelas anteriores, as propriedades mecânicas listadas são aquelas definidas inicialmente na Seção 6.1 para os metais. Comparando os dados na Tabela 14.12 com aqueles para os metais, cerâmicas e vidros, e polímeros, nas tabelas 14.10 e 14.11, teremos uma idéia do comportamento mecânico relativo dos compósitos. A melhoria incrível na resiliência à fratura para os compósitos de matriz cerâmica, comparada com a das cerâmicas não-reforçadas, é ilustrada pela Figura 14.19. Uma comparação ainda mais surpreendente, que enfatiza a importância dos compósitos no campo aeroespacial, é dada pela lista de valores de **resistência específica** (resistência/densidade) na Tabela 14.13. A resistência específica, às vezes, é chamada de **razão resistência–peso**. O ponto mais importante é que o custo substancial associado a muitos 'compósitos avançados' é justificado não tanto por sua resistência absoluta, mas pelo fato de que eles podem fornecer resistência adequada em algumas configurações de muito baixa densidade. A economia somente em despesas com combustível constantemente pode justificar os custos mais altos do material. A Figura 14.20 ilustra (com os dados da Tabela 14.13) a vantagem distinta dos sistemas compósitos avançados neste sentido. Finalmente, observe que os custos maiores dos compósitos avançados podem ser compensados pela redução dos custos reduzidos na montagem (por exemplo, estruturas de automóvel em uma única peça), além de valores altos de resistência específica.

Tabela 14.10 Propriedades mecânicas dos materiais de matriz comuns

Classe	Exemplo	*E* [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Resistência à flexão [MPa (ksi)]	Resistência à compressão (após 28 dias) [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na falha	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)
Polímero[a]							
	Epóxi	6.900 (1.000)	69 (10)	—	—	0	0,3–0,5
	Poliéster	6.900 (1.000)	28 (4)	—	—	0	—
Metal[b]							
	Al	69×10^3 (10×10^3)	76 (11)	—	—	—	—
	Cu	115×10^3 (17×10^3)	170 (25)	—	—	—	—
Cerâmica[c]							
	Al_2O_3	—	—	550 (80)	—	—	4–5
	SiC	—	—	500 (73)	—	—	4,0
	Si_3N_4 (ligado por reação)	—	—	260 (38)	—	—	2–3
Cimentos portland[d]							
	Tipo I	—	2,4 (0,35)	—	24 (3,5)	—	—
	Tipo II	—	2,3 (0,33)	—	24 (3,5)	—	—
	Tipo III	—	2,6 (0,38)	—	21 (3,0)	—	—
	Tipo IV	—	2,1 (0,30)	—	14 (2,0)	—	—
	Tipo V	—	2,3 (0,33)	—	21 (3,0)	—	—

[a] Das tabelas 6.8 e 8.3.
[b] Para ligas de alta pureza sem trabalho a frio significativo, de *Metals Handbook*, 9. ed., vol. 2, Ohio: American Society for Metals, 1979.
[c] Fonte: Dados de A. J. Klein, *Advanced Materials and Processes*, *2*, 26 (1986).
[d] Fonte: Dados de R. Nicholls, *Composite Construction Materials Handbook*, Nova Jersey: Prentice Hall, Inc., 1976.

Tabela 14.11 Propriedades mecânicas de materiais comuns de fase dispersa

Grupo	Fase dispersa	*E* [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Resistência à compressão [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na falha
Fibra de vidro[a]	Vidro-C	69×10^3 (10×10^3)	3.100 (450)	—	4,5
	Vidro-E	$72{,}4 \times 10^3$ ($10{,}5 \times 10^3$)	3.400 (500)	—	4,8
	Vidro-S	$85{,}5 \times 10^3$ ($12{,}4 \times 10^3$)	4.800 (700)	—	5,6
Fibra de cerâmica[a]	C (grafite)	$340 - 380 \times 10^3$ ($49 - 55 \times 10^3$)	2.200–2.400 (320–350)	—	—
	SiC	430×10^3 (62×10^3)	2.400 (350)	—	—
Uísquer de cerâmica[a]	Al_2O_3	430×10^3 (62×10^3)	21×10^3 (3.000)	—	—
Fibra de polímero[b]	Kevlar[c]	131×10^3 (19×10^3)	3.800 (550)	—	2,8
Filamento metálico[a]	Boro	410×10^3 (60×10^3)	3.400 (500)	—	—
Agregado de concreto[d]	Pedra britada e areia	$34 - 69 \times 10^3$($5 - 10 \times 10^3$)	1,4–14 (0,2–2)	69–340 (10–50)	—

[a] Fonte: Dados de L. J. Broutman and R. H. Krock (eds.), *Modern Composite Materials*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1967.
[b] Fonte: Dados de A. K. Dhingra, Du Pont Company.
[c] Nome comercial da Du Pont.
[d] Fonte: Dados de R. Nicholls, *Composite Construction Materials Handbook*, Nova Jersey: Prentice Hall, Inc., 1976.

Tabela 14.12 Propriedades mecânicas de sistemas compósitos comuns

Classe	E [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Resistência à flexão [MPa (ksi)]	Resistência à compressão [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na falha	K_{IC}[a] (MPa $\sqrt{m}$)
Matriz de polímero						
Vidro-E (73,3% vol) em epóxi (carregamento paralelo de fibras contínuas)[b]	56×10^3 $(8,1 \times 10^3)$	1.640 (238)	—	—	2,9	42–60
Uísqueres de Al_2O_3 (14% vol) em epóxi[b]	41×10^3 (6×10^3)	779 (113)	—	—	—	—
C (67% vol) em epóxi (carregamento paralelo)[c]	221×10^3 (32×10^3)	1.206 (175)	—	—	—	—
Kevlar[d] (82% vol) em epóxi (carregamento paralelo)[c]	86×10^3 (12×10^3)	1.517 (220)	—	—	—	—
B (70% vol) em epóxi (carregamento paralelo de filamentos contínuos)[b]	$210 - 280 \times 10^3$ $(30 - 40 \times 10^3)$[c]	1.400–2.100 (200–300)[c]	—	—	—	46
Matriz metálica						
Al_2O_3 (10% vol) em alumínio reforçado por dispersão[b]	—	330 (48)	—	—	—	—
W (50% vol) em cobre (carregamento paralelo de filamentos contínuos)[b]	260×10^3 (38×10^3)	1.100 (160)	—	—	—	—
Partículas de W (50% vol) em cobre[b]	190×10^3 (27×10^3)	380 (55)	—	—	—	—
Matriz de cerâmica						
Uísqueres de SiC em Al_2O_3[e]	—	—	800 (116)	—	—	8,7
Fibras de SiC em SiC[e]	—	—	750 (109)	—	—	25,0
Uísqueres de SiC em Si_3N_4[e] ligado por reação	—	—	900 (131)	—	—	20,0
Madeira						
Pinheiro-de-Douglas, desidratado em forno até 12% de umidade (carregamento paralelo ao grão)[d]	$13,4 \times 10^3$ $(1,95 \times 10^3)$[f]	85,5 (12,4)[f]	—	49,9 (7,24)	—	11–13
Pinheiro-de-Douglas, desidratado em forno até 12% de umidade (carregamento perpendicular ao grão)[d]	—	—	—	5,5 (0,80)	—	0,5–1
Concreto						
Concreto-padrão, água/cimento, razão 1 para 4 (após 28 dias)[g]	—	—	—	41 (6,0)	—	0,2
Concreto-padrão, água/cimento, razão 1 para 4 (após 28 dias) incorporador de ar[g]	—	—	—	33 (4,8)	—	—

[a] Fonte: Dados de M. F. Ashby e D. R. H. Jones, *Engineering Materials — An Introduction to Their Properties and Applications*, Nova York: Pergamon Press, Inc., 1980.
[b] L. J. Broutman e R. H. Krock (eds.), *Modern Composite Materials*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1967.
[c] A. K. Dhingra, Du Pont Company.
[d] Nome comercial da Du Pont.
[e] A. J. Klein, *Advanced Materials and Processes*, *2*, 26 (1986).
[f] Medida em flexão. Veja a Figura 6.14.
[g] R. Nicholls, *Composite Construction Materials Handbook*, Nova Jersey: Prentice Hall, 1976.

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.9

Calcule o módulo de isodeformação do epóxi reforçado com 73,3% vol de fibras vidro-E e compare seu resultado com o valor medido dado na Tabela 14.12.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 14.7 e os dados das tabelas 14.10 e 14.11, obtemos

$$E_c = v_m E_m + v_f E_f$$
$$= (1{,}000 - 0{,}733)(6{,}9 \times 10^3 \text{ MPa}) + (0{,}733)(72{,}4 \times 10^3 \text{ MPa})$$
$$= 54{,}9 \times 10^3 \text{ MPa}$$

A Tabela 14.12 fornece, para este caso, $E_c = 56 \times 10^3$ MPa, ou

$$\% \text{ erro} = \frac{56 - 54{,}9}{56} \times 100 = 2{,}0\%$$

O valor calculado se encontra ao redor de 2% do valor medido.

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.10

O limite de resistência à tração do alumínio reforçado por dispersão no Exemplo de Problema 14.4 é 350 MPa. O limite de resistência à tração do alumínio puro é 175 MPa. Calcule as resistências específicas desses dois materiais.

SOLUÇÃO

A resistência específica é simplesmente

$$\text{res. esp.} = \frac{\text{LRT}}{\rho}$$

Usando as resistências e densidades anteriores, do Exemplo de Problema 14.4, obtemos

$$\text{res. esp. Al} = \frac{(175 \text{ MPa}) \times (1{,}02 \times 10^{-1} \text{ kg/mm}^2)/\text{MPa}}{(2{,}70 \times 10^6 \text{ g/m}^3)(10^3 \text{ kg}/\times 10^6 \text{ g})(1 \text{ m}^3/10^9 \text{ mm}^3)}$$
$$= 6{,}61 \times 10^6 \text{ mm}$$

e

$$\text{res. esp. Al/10\% vol Al}_2\text{O}_3 = \frac{(350)(1{,}02 \times 10^{-1})}{(2{,}83)(10^{-6})} \text{ mm}$$
$$= 12{,}6 \times 10^6 \text{ mm.}$$

Nota: Neste exemplo, você pode ter ficado confuso com o uso um tanto casual das unidades. Cancelamos kg no termo da resistência (numerador) com kg no termo da densidade (denominador). Esse cancelamento, naturalmente, não é rigorosamente correto, pois o termo da resistência usa kg força e o termo da densidade usa kg massa. No entanto, essa convenção normalmente é usada e, na verdade, foi a base dos números na Tabela 14.13. O mais importante sobre a resistência específica não é o número absoluto, mas os valores relativos para materiais estruturais competitivos.

PROBLEMA PRÁTICO 14.9

No Exemplo de Problema 14.9, o módulo de isodeformação para um compósito de fibra de vidro é mostrado como sendo próximo de um valor calculado. Repita essa comparação para o módulo de isodeformação do compósito de B (70% vol)/epóxi dado na Tabela 14.12.

Tabela 14.13 Resistências específicas (resistência/densidade)

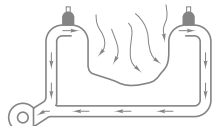
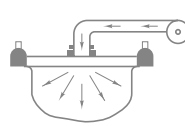
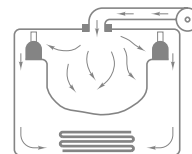
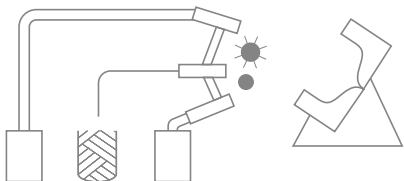
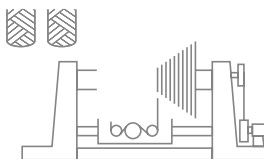
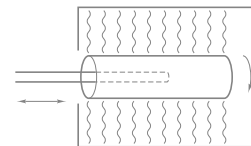
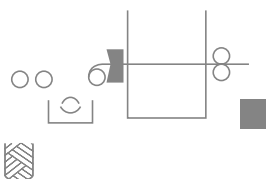
Grupo	Material	Resistência específica [mm (pol.)]
Não-compósitos	Aço 1040[a]	$9{,}9 \times 10^6 (0{,}39 \times 10^6)$
	Alumínio em placa 2048[a]	$16{,}9 \times 10^6 (0{,}67 \times 10^6)$
	Ti–5Al–2,5Sn[a]	$19{,}7 \times 10^6 (0{,}78 \times 10^6)$
	Epóxi[b]	$6{,}4 \times 10^6 (0{,}25 \times 10^6)$
Compósitos	Vidro-E (73,3% vol) em epóxi (carregamento paralelo de fibras contínuas)[c]	$77{,}2 \times 10^6 (3{,}04 \times 10^6)$
	Uísqueres de Al_2O_3 (14% vol) em epóxi[c]	$48{,}8 \times 10^6 (1{,}92 \times 10^6)$
	C (67% vol) em epóxi (carregamento paralelo)[d]	$76{,}9 \times 10^6 (3{,}03 \times 10^6)$
	Kevlar[e] (82% vol) em epóxi (carregamento paralelo)[d]	$112 \times 106 (4{,}42 \times 10^6)$
	Pinheiro-de-Douglas, desidratado em forno até 12% de umidade (carregamento em flexão)[c]	$18{,}3 \times 106 (0{,}72 \times 10^6)$

[a] Fontes: Dados de *Metals Handbook*, 9. ed., vols. 1–3, e 8. ed., vol. 1, Ohio: American Society for Metals, 1961, 1978, 1979 e 1980.
[b] R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2. ed., Massachusetts: Houghton Mifflin Company, 1981; e M. F. Ashby e D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Nova York: Pergamon Press, Inc., 1980.
[c] R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2. ed., Massachusetts: Houghton Mifflin Company, 1981.
[d] A. K. Dhingra, Du Pont Company.
[e] Nome comercial da Du Pont.

PROBLEMA PRÁTICO 14.10

No Exemplo de Problema 14.10, descobrimos que o alumínio reforçado por dispersão possui uma resistência específica substancialmente maior que o alumínio puro. Da mesma forma, calcule a resistência específica do compósito vidro-E/epóxi da Tabela 14.12 em comparação com a do epóxi puro da Tabela 14.10. Para obter informações de densidade, consulte o Exemplo de Problema 14.1. (Pode ser interessante comparar seus cálculos com os valores da Tabela 14.13.)

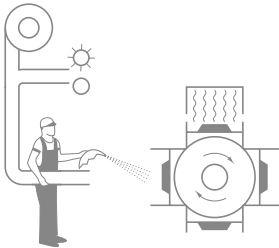
Processos com moldes abertos

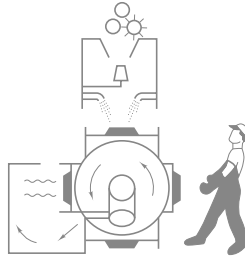
Deposição manual
A resina permanece em contato com o ar. O laminado normalmente se cura em temperatura ambiente. O calor pode acelerar a cura. Uma superfície externa menos rugosa pode ser obtida pela secagem com celofane.

Bolsa de vácuo
Celofane ou acetato de polivinila é colocado sobre o laminado. As juntas são seladas com plástico e faz-se vácuo. A pressão atmosférica externa elimina vazios e força para fora o ar aprisionado e a resina em excesso.

Bolsa de pressão
Uma bolsa feita sob medida normalmente de borracha é colocada contra o laminado. Ar ou vapor com pressões de até 50 psi é aplicado entre a placa de pressão e a bolsa.

Autoclave
Modificação do método de bolsa de pressão: após a laminação, a montagem inteira é colocada em uma autoclave, com pressões entre 50 e 100 psi. Uma pressão adicional fornece maiores carregamentos de vidro e melhor remoção do ar.

Moldagem por pulverização
Uma mecha de fibras é alimentada através de um picador e lançada em um jato de resina, que pode ser direcionado para a cavidade do molde de duas maneiras: (1) Uma pistola transporta resina pré-misturada com um catalisador e outra pistola transporta resina pré-misturada com um acelerador. (2) Os ingredientes abastecem uma única câmara de mistura antes do jato. Em qualquer um destes métodos, a mistura de resina encobre os fios e o jato misturado é dirigido para o molde pelo operador. A mistura de resina e vidro é laminada manualmente para remover o ar, dispor as fibras e alisar a superfície. A cura é semelhante à deposição manual.

Bobinagem
Usa o reforço contínuo para conseguir utilização eficiente da resistência da fibra de vidro. Filamentos ou fios isolados são alimentados por uma bobina passando por um banho de resina, e enrolados em um mandril. Fibras pré-impregnadas também são usadas. Tornos especiais dispõem o vidro em um padrão predeterminado para fornecer resistência máxima nas direções exigidas. Quando o número correto de camadas tiver sido aplicado, o mandril enrolado será curado em temperatura ambiente ou em um forno.

Moldagem por centrifugação
Objetos cilíndricos, como um cano, podem ser conformados usando o processo de moldagem por centrifugação. Uma manta de fios cortados é posicionada dentro de um mandril oco. A montagem é colocada em um forno e girada. A mistura de resina é distribuída uniformemente sobre todo o reforço de vidro. A força centrífuga força o vidro e a resina contra as paredes do mandril rotatório antes e durante a cura. Para acelerar a cura, é lançado ar quente através do forno.

Pultrusão contínua
Fibras contínuas – mechas contínuas ou outras formas de reforço – são impregnadas em um tanque de resina e passam por um molde que define a forma da peça e controla o conteúdo de resina. A cura final é efetuada em um forno, através do qual a peça é estirada por um dispositivo puxador.

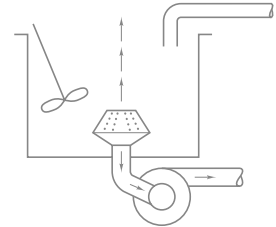
Encapsulamento
Pequenos fios cortados são combinados com resina catalisada e derramados em moldes abertos. A cura é feita em temperatura ambiente. Uma pós-cura de 30 minutos a 90° C é normal.

(a)

Figura 14.21 Resumo dos diversos métodos de processamento de produtos de fibra de vidro: (a) processos de moldagem aberta.

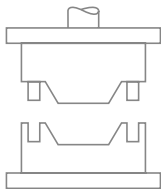
Métodos de pré-conformação

Fibras direcionadas

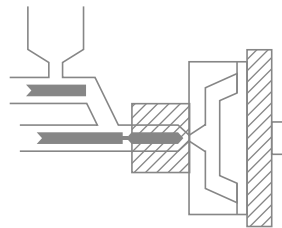
Filamentos são cortados em pedaços de 1 a 2 polegadas de comprimento, que são forçados por um fluxo de ar através de uma mangueira flexível para uma tela de pré-conformadora rotatória. Uma sucção os mantém no lugar enquanto um fixador é lançado na pré-forma e curado em um forno. O operador controla a deposição da fibra cortada e do fixador.

Câmara pressurizada

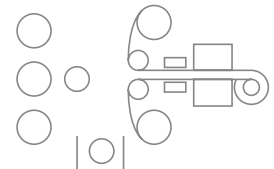
Mechas de fibras são alimentadas em um cortador na parte superior da câmara pressurizada. Os pedaços são direcionados para um distribuidor de fibra giratório para separar as mechas e distribuir os fios uniformemente na câmara pressurizada. As fibras que caem são sugadas para a tela de pré-conformação. O fixador resinoso é lançado. A pré-forma é posicionada em um forno de cura. Uma nova tela é posicionada na câmera pressurizada para repetir o ciclo.

Pasta de água

Filamentos cortados são pré-impregnados com resina de poliéster pigmentado e misturados com fibra celulósica em uma pasta à base de água. A água é escoada através de uma tela moldada e perfurada, e as fibras de vidro e o material celulósico são depositados na superfície. A pré-forma molhada é transferida para um forno onde o ar quente é aspirado através da pré-forma. Após a secagem, a pré-forma se encontra suficientemente forte para ser manipulada e moldada.

(b)

Processos de molde fechado

Composto de pré-mistura/moldagem

Antes da moldagem, o reforço de vidro, normalmente filamentos trançados cortados, é completamente misturado com resina, pigmento, enchimento e catalisador. O material pré-misturado pode ser extrudado em forma de cordões, para facilitar o manuseio, ou pode ser usado como uma massa. A pré-mistura é formada em fardos precisamente pesados e colocada na cavidade de molde sob aquecimento e pressão. A pressão varia de 100 a 1.500 psi. A duração do ciclo depende da temperatura de cura, da resina e da espessura da parede. As temperaturas de cura normalmente variam de 100 a 150 °C. O tempo varia de 30 segundos a 5 minutos.

Moldagem por injeção

Para uso com materiais termoplásticos. O composto de moldagem de vidro e resina é introduzido na câmara de aquecimento, onde é amolecido. Essa massa é então injetada em uma cavidade de molde que é mantida em uma temperatura abaixo do ponto de amolecimento da resina. A peça, então, se resfria e solidifica.

Laminação contínua

Placas de tecido ou manta são mergulhadas em resina e colocadas entre folhas de celofane; o laminado atravessa uma zona de aquecimento, e a resina é curada. A espessura do laminado e o conteúdo de resina são controlados por rolos compressores enquanto as várias camadas são reunidas.

(c)

Figura 14.21 (Continuação) (b) métodos de pré-conformação, e (c) processos com moldes fechados. (De ilustrações da Owens-Corning Fiberglas Corporation resumidas em R. Nicholls, *Composite Construction Materials Handbook*, Nova Jersey: Prentice Hall, Inc., 1976.)

14.5 Processamento de compósitos

Os compósitos representam uma variedade de materiais estruturais tão grande que uma lista rápida de técnicas de processamento não faria justiça ao campo inteiro. A Tabela 14.14 é restrita aos principais exemplos de compósitos do início deste capítulo. Até mesmo esses poucos materiais representam um conjunto diversificado de técnicas de processamento. A Figura 14.21 ilustra a fabricação de configurações típicas de fibra de vidro. Essas configurações normalmente são métodos-padrão de processamento de polímero com as fibras de vidro adicionadas em um ponto apropriado no procedimento. Um fator importante que afeta as propriedades é a orientação das fibras. A questão de anisotropia das propriedades foi discutida na Seção 14.3. Observe que os processos de molde aberto incluem a *pultrusão*, que é especialmente bem adequada para a produção contínua de produtos de seção transversal complexa.

As configurações do processo de corte podem afetar a estrutura da madeira e, portanto, a natureza do produto. Há também uma variação na densidade presente no equilíbrio com diversos níveis de umidade na atmosfera. As propriedades mecânicas (veja a Tabela 14.12) normalmente são especificadas em um *estado-padrão*, como desidratada em forno até 12% de umidade. O processamento de cimento portland é um processo de fabricação complexo. O estágio final dessa produção é feito na conhecida betoneira de cimento, em que o cimento portland é combinado com os agregados e a água. As principais considerações nesse estágio final incluem a razão água/cimento e a extensão do ar retido (porosidade). A Figura 14.22 resume a variação na resistência com a razão de água/cimento para alguns concretos típicos.

Tabela 14.14 Principais métodos de processamento para três compósitos representativos

Compósito	Métodos de processamento
Fibra de vidro	Molde aberto
	Pré-conformação
	Molde fechado
Madeira	Serragem
	Secagem em estufa
Concreto	Fabricação de cimento portland
	Projeto da mistura (mistura de cimento, agregados e água)
	Reforço (por exemplo, com barras de aço)

(a) Concreto com incorporador de ar: ar dentro dos limites recomendados e tamanho máximo agregado de 2 pol.

(b) Concreto sem incorporador de ar

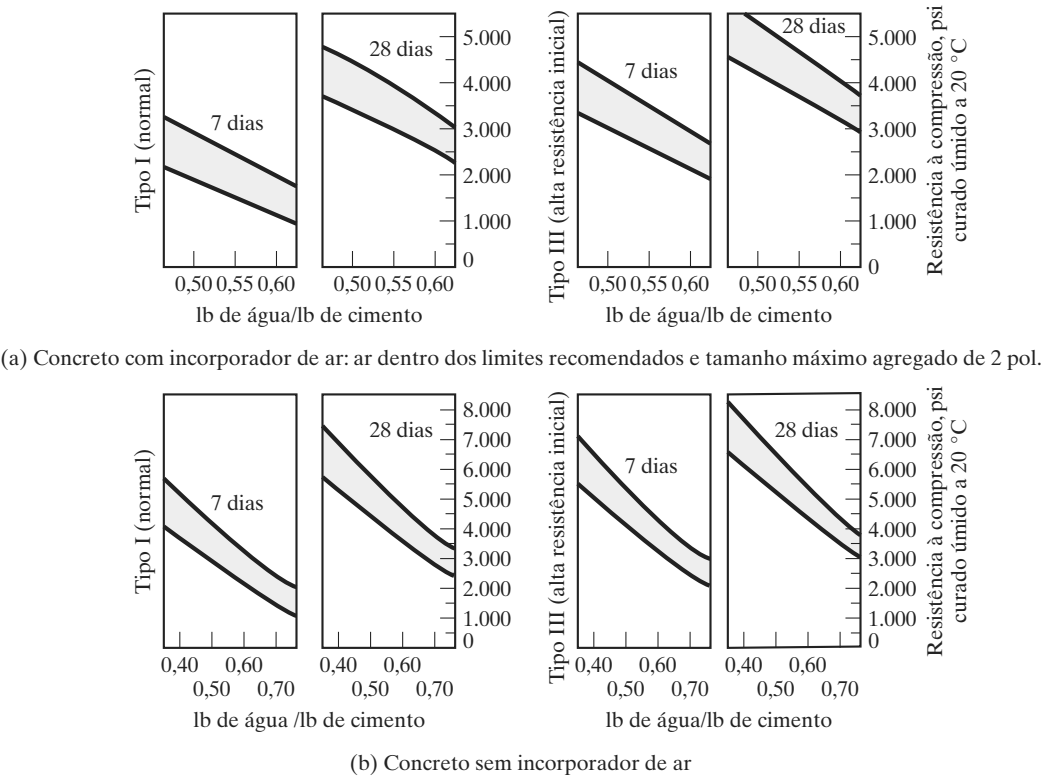



Figura 14.22 Variação na resistência à compressão para concretos típicos (com diferentes tipos de cimento, tempos de cura e incorporadores de ar) em função da razão água/cimento. (De *Design and Control of Concrete Mixtures*, 11. ed., Illinois: Portland Cement Association, 1968.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 14.11

A variação na resistência de um concreto com incorporador de ar, com sua razão de água/cimento, é dada na Figura 14.22a. Para o cimento Tipo I, que aumento percentual na resistência à compressão você esperaria 28 dias após verter o concreto se usasse uma razão de água/cimento de 0,60 em vez de 0,50? (Use valores intermediários para fazer sua estimativa.)

SOLUÇÃO

Inspecionando o gráfico de 28 dias no lado esquerdo da Figura 14.22a, encontramos as seguintes resistências intermediárias:

Razão água/cimento	Resistência (psi)
0,50	4.100
0,60	3.100

Portanto, o aumento percentual na resistência é

$$\frac{4.100 - 3.100}{3.100} \times 100 = 32,2\%$$

PROBLEMA PRÁTICO 14.11

Para um concreto sem incorporador de ar que usa cimento Tipo I, que aumento percentual na resistência à compressão você esperaria 28 dias depois da aplicação se você usasse uma razão água/cimento de 0,60 em vez de 0,50? (Veja o Exemplo de Problema 14.11.)

RESUMO

Compósitos reúnem em um único material os benefícios dos diversos componentes discutidos nos capítulos anteriores. A fibra de vidro tipifica os compósitos reforçados com fibra sintética. Ela fornece alta resistência e módulo em uma matriz polimérica que fornece ductilidade. Diversas geometrias de fibra são normalmente utilizadas. De qualquer forma, as propriedades tendem a refletir a geometria altamente anisotrópica da microestrutura do compósito. Para produzir materiais estruturais que possuam propriedades além da capacidade dos compósitos de matriz de polímero, um esforço substancial é realizado para o desenvolvimento de novos compósitos avançados, como compósitos de matriz metálica e de matriz cerâmica. A madeira é um compósito natural reforçado com fibra. Tanto madeiras moles quanto madeiras duras exibem microestruturas semelhantes de células tubulares (que são os análogos estruturais das fibras de vidro) em uma matriz de lignina e hemicelulose. O concreto é um exemplo importante de compósito agregado. O agregado no concreto refere-se especificamente à areia e à pedra britada comuns. Esses silicatos geológicos são mantidos em uma matriz de cimento portland, que é um aluminossilicato de cálcio sintético. O endurecimento do cimento na fabricação de peças de concreto é um processo complexo, que envolve várias reações de hidratação. Certos aditivos são acrescentados ao cimento para se obter um comportamento específico. Como exemplo, os incorporadores de ar fornecem uma alta concentração de bolhas de ar aprisionadas.

A média das propriedades que resulta da combinação de mais de um componente em um material compósito é altamente dependente da geometria microestrutural do compósito. Três exemplos representativos são tratados neste capítulo. O carregamento paralelo às fibras de reforço produzem uma condição de isodeformação. O módulo elástico (e várias propriedades de transporte) são médias simples, proporcionais ao volume, dos valores para cada componente. O resultado é semelhante a uma equação de um circuito em paralelo. O análogo a um circuito em série é a condição de isotensão produzida pelo carregamento perpendicular às fibras de reforço, que é um uso substancialmente menos eficiente do módulo da fibra de reforço. O resultado do carregamento de um compósito agregado uniformemente disperso é intermediário entre os casos limites de isodeformação e isotensão. Para os compósitos de matriz dúctil, o uso efetivo da média das propriedades depende da boa ligação interfacial entre a matriz e a fase dispersa e a alta resistência interfacial correspondente. Para compósitos frágeis com matriz cerâmica, a baixa resistência interfacial é desejável a fim de fornecer alta resiliência à fratura por um mecanismo de remoção de fibra. As principais propriedades mecânicas para os materiais estruturais são resumidas para diversos compósitos. Um parâmetro adicional de importância para aplicações aeroespaciais (entre outras) é a resistência específica ou razão resistência–peso, que é caracteristicamente grande para muitos sistemas de compósitos avançados.

O processamento de compósitos envolve uma grande variedade de métodos, representando a natureza especialmente diversificada dessa família de materiais. Somente alguns exemplos representativos para fibra de vidro, madeira e concreto foram discutidos neste capítulo.

PRINCIPAIS TERMOS

agregado (322)
anisotrópico (316)
cermet (324)
cimento (322)
cimento portland (323)
compósito agregado (322)
compósito carbono–carbono (318)
compósito de matriz cerâmica (318)
compósito de matriz de polímero (317)
compósito de matriz metálica (318)
compósito particulado (324)
compósito reforçado com fibra (316)
compósitos avançados (317)
concreto (322)
concreto protendido (323)
fibra contínua (316)
fibra de vidro (316)
fibra discreta (curta) (316)
hemicelulose (319)
híbrido (319)
isodeformação (326)
isotensão (328)
isotrópico (326)
laminado (316)
lignina (319)
madeira (319)
madeira dura (319)
madeira mole (319)
matriz (315)
média das propriedades (326)
metal reforçado por dispersão (324)
mistura (323)
razão resistência–peso (332)
resistência específica (332)
resistência interfacial (331)
tecido tramado (316)
vidro-E (316)
uísqueres (318)

REFERÊNCIAS

Agarwal, BD; Broutman, LJ. *Analysis and Performance of Fiber Composites*. 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1990.

Chawla, KK. *Composite Materials: Science and Engineering.* 2. ed., Nova York: Springer-Verlag.

ASM Handbook, vol. 21, *Composites*, Ohio: ASM International, 2001.

Jones, RM. *Mechanics of Composite Materials.* 2. ed., Taylor and Francis, Philadelphia, PA, 1999.

Nicholls, R. *Composite Construction Materials Handbook.* Nova Jersey: Prentice Hall, Inc., 1976.

PROBLEMAS

Seção 14.1 • Compósitos reforçados com fibra

14.1. Calcule a densidade de um compósito reforçado com fibra composto por 14% vol de uísqueres de Al_2O_3 em uma matriz de epóxi. A densidade do Al_2O_3 é de $3{,}97 \times 10^6$ g/m³ e a do epóxi é $1{,}1 \times 10^6$ g/m³.

14.2. Calcule a densidade de um compósito de epóxi reforçado com filamento de boro que contém 70% vol de filamentos. A densidade do epóxi é $1{,}1 \times 10^6$ g/m³.

14.3. Usando a Equação 14.1, calcule o peso molecular de um polímero de aramida com um grau médio de polimerização de 500.

14.4. Calcule a densidade do compósito de epóxi reforçado com fibras de Kevlar na Tabela 14.12. A densidade do Kevlar é de $1{,}44 \times 10^6$ g/m³ e a do epóxi é de $1{,}1 \times 10^6$ g/m³.

14.5. Um total de 0,25 m³ da superfície externa de uma aeronave comercial moderna é construído de um compósito de Kevlar/epóxi, em vez de uma liga de alumínio convencional. Calcule a economia em massa usando a densidade calculada no Problema 14.4 e aproximando a densidade da liga pela do alumínio puro.

14.6. Qual seria a economia em massa (com relação à liga de alumínio) se um compósito de carbono/epóxi com uma densidade de $1{,}5 \times 10^6$ g/m³ fosse usado em vez do compósito de Kevlar/epóxi do Problema 14.5?

14.7. Calcule o grau de polimerização de uma molécula de celulose na parede celular de uma madeira. O peso molecular médio é de 95.000 uma.

14.8. Um prédio industrial pequeno pode ser construído com estrutura de aço ou madeira. Decide-se usar aço pela resistência ao fogo. Se 0,50 m³ de aço são necessários para o mesmo suporte estrutural que 1,25 m³ de madeira, quanto de massa a mais o prédio terá como conseqüência dessa decisão? (Aproxime a densidade do aço à do ferro puro. A densidade da madeira pode ser considerada igual a $0{,}42 \times 10^6$ g/m³.)

Seção 14.2 • Compósitos agregados

14.9. Calcule a porcentagem em peso combinada de CaO, Al_2O_3 e SiO_2 no cimento portland Tipo II.

14.10. Uma viga de concreto reforçada possui uma área de seção transversal de 0,0323 m², incluindo quatro barras de reforço de aço de 19 mm de diâmetro. Qual é a densidade global dessa

estrutura de suporte, considerando uma seção transversal uniforme? (A densidade do concreto não-reforçado é de $2{,}30 \times 10^6$ g/m^3. A densidade do aço pode ser aproximada pela do ferro puro.)

14.11. Suponha que barras de reforço maiores sejam especificadas para a estrutura de concreto do Problema 14.10. Se barras de reforço com 31,8 mm de diâmetro fossem usadas, qual seria a densidade da estrutura?

14.12. Calcule a densidade de um compósito particulado composto por 50% vol Mo em uma matriz de cobre.

14.13. Calcule a densidade de um cobre reforçado por dispersão com 10% vol Al_2O_3.

14.14. Calcule a densidade de um material de ferramenta de corte WC/Co com 60% vol WC em uma matriz de Co. (A densidade do WC é de $15{,}7 \times 10^6$ g/m^3.)

Seção 14.3 • Média das propriedades

14.15. Calcule o módulo do compósito para o epóxi reforçado com 70% vol de filamentos de boro sob condições de isodeformação.

14.16. Calcule o módulo do compósito para o alumínio reforçado com 50% vol de filamentos de boro sob condições de isodeformação.

14.17. Calcule o módulo de elasticidade de um compósito de matriz metálica sob condições de isodeformação. Considere que uma matriz de alumínio é reforçada por 60% vol de fibras de SiC.

14.18. Calcule o módulo de elasticidade de um compósito de matriz cerâmica sob condições de isodeformação. Suponha que uma matriz de Al_2O_3 seja reforçada por 60% vol de fibras de SiC.

14.19. Em um gráfico semelhante ao apresentado na Figura 14.11, mostre o módulo do compósito para **(a)** 60 %vol de fibras (o resultado do Exemplo de Problema 14.5) e **(b)** 50% vol de fibras (o resultado do Problema Prático 14.5). Inclua gráficos para o vidro e o polímero isoladamente.

14.20. Em um gráfico semelhante ao da Figura 14.11, mostre o módulo do compósito para um epóxi reforçado com 70% vol de fibras de carbono sob condições de isodeformação. (Use o valor intermediário para o módulo de carbono na Tabela 14.11. Os dados de epóxi são dados na Tabela 14.10. Para fins de comparação com o caso na Figura 14.11, use as mesmas escalas de tensão e deformação. Inclua os gráficos da matriz e da fibra individualmente.)

14.21. Calcule o módulo do compósito para o poliéster reforçado com 10% vol de uísqueres de Al_2O_3 sob condições de isodeformação. (Veja os módulos apropriados nas tabelas 14.10 e 14.11.)

14.22. Calcule o módulo do compósito para o epóxi reforçado com 70% vol de filamentos de boro sob condições de isotensão.

14.23. Calcule o módulo de elasticidade de um compósito com matriz metálica sob condições de isotensão. Considere que uma matriz de alumínio seja reforçada por 60% vol de fibras de SiC.

14.24. Calcule o módulo de elasticidade de um compósito com matriz cerâmica sob condições de isotensão. Suponha que uma matriz de Al_2O_3 seja reforçada com 60% vol de fibras de SiC.

14.25. Em um gráfico semelhante ao da Figura 14.11, mostre o módulo do compósito de isotensão para 50% vol fibras de vidro-E em uma matriz de poliéster (o resultado do Problema 14.19). É interessante comparar a aparência do gráfico resultante com a do Problema 14.19b.

14.26. Repita o Problema 14.25 para um epóxi reforçado com 70% vol fibras de carbono e compare-o com os resultados de isodeformação do Problema 14.20.

14.27. Represente graficamente a razão de Poisson em função do conteúdo da fibra de reforço para um sistema compósito de Si_3N_4 reforçado com fibra de SiC, carregado paralelamente à direção da fibra e com conteúdo de SiC entre 50 e 75% vol. (Observe a discussão relativa à Equação 14.9 e os dados da Tabela 6.6.)

14.28. Calcule o módulo do compósito de poliéster reforçado com 10% vol de uísqueres de Al_2O_3 sob condições de isotensão. (Consulte o Problema 14.21.)

14.29. Gere um gráfico semelhante ao da Figura 14.13 para o caso do epóxi reforçado com uísqueres de Al_2O_3. (Consulte os problemas 14.21 e 14.28.)

14.30. Calcule o módulo de elasticidade de um compósito com matriz metálica composto de 50% vol de uísqueres de SiC em uma matriz de alumínio. Suponha que o módulo esteja exatamente a meio caminho entre os valores de isotensão e isodeformação.

14.31. Calcule o módulo do compósito para 20% vol de uísqueres de SiC em uma matriz de Al_2O_3. Suponha que o módulo esteja exatamente a meio caminho entre os valores de isotensão e isodeformação.

14.32. Gere um gráfico semelhante ao da Figura 14.15 para o caso de compósitos Co–WC. Para o Co como matriz, o valor de n na Equação 14.20 é zero (veja o Exemplo de Problema 14.8). Para o WC matriz, o valor de n é $\frac{1}{2}$ (veja o Problema Prático 14.8). (Os casos extremos de $n = 1$ e $n = -1$ não devem ser desenhados para esse sistema com componentes que possuem valores de módulo relativamente semelhantes.)

•14.33. Considere ainda a discussão da resistência interfacial relativa à Figura 14.17. **(a)** Considerando a tensão de tração na fibra (com raio r) a uma distância x de qualquer uma das pontas da fibra sendo σ_x, use um equilíbrio de forças entre os componentes de tração e cisalhamento para derivar uma expressão para σ_x em termos da geometria da fibra e da tensão de cisalhamento interfacial, τ (que é uniforme ao longo de toda a interface). **(b)** Mostre como essa expressão produz o gráfico de tensão de tração em uma fibra curta (onde σ_x sempre é menor que $\sigma_{\text{crítico}}$, a tensão de falha da fibra), como mostra a Figura 14.17a.

•14.34. **(a)** Referindo-se ao Problema 14.33, mostre como essa expressão produz o esboço da distribuição de tensão de tração em uma fibra longa (em que a tensão na parte intermediária da fibra atinge um valor máximo, constante, correspondente à falha da fibra), como mostra a Figura 14.17b. **(b)** Usando o resultado do Problema 14.33a, derive uma expressão para o comprimento crítico de transferência de tensão, l_c, o comprimento mínimo da fibra que precisa ser excedido para ocorrer falha da fibra (ou seja, se σ_x tiver de alcançar $\sigma_{\text{crítico}}$).

Seção 14.4 • Propriedades mecânicas dos compósitos

14.35. Compare o valor calculado do módulo de isodeformação de um compósito de fibra W (50% vol)/cobre com aquele indicado na Tabela 14.12. O módulo do tungstênio é 407×10^3 MPa.

14.36. Determine o erro cometido no Problema 14.15 no cálculo do módulo de isodeformação do compósito B/epóxi da Tabela 14.12.

14.37. Calcule o erro ao assumir que o módulo de um epóxi reforçado com 67% vol de fibras de C seja dado pela Equação 14.7. (Observe dados experimentais na Tabela 14.12.)

14.38. **(a)** Calcule o erro ao assumir que o módulo para o compósito de uísqueres de Al_2O_3 (14% vol) /epóxi na Tabela 14.12 seja representado pelas condições de isodeformação. **(b)** Calcule o erro ao assumir que o compósito represente condições de isotensão. **(c)** Comente sobre a natureza do acordo ou desacordo indicado por suas respostas nas partes (a) e (b).

•14.39. Determine o valor apropriado de n na Equação 14.21 para descrever o módulo do compósito de partículas de W (50% vol)/cobre dado na Tabela 14.12. (O módulo do tungstênio é 407×10^3 MPa.)

14.40. Calcule o aumento percentual no módulo do compósito que ocorreria devido à mudança do carregamento de um agregado disperso para fibras em condições de isodeformação de 50% vol W em uma matriz de cobre.

14.41. Calcule a fração da carga do compósito transportada pelas fibras de W no caso de isodeformação do Problema 14.40.

14.42. Calcule a resistência específica do compósito Kevlar/epóxi na Tabela 14.12. (Observe o Problema 14.4.)

14.43. Calcule a resistência específica do compósito B/epóxi na Tabela 14.12. (Observe o Problema 14.2.)

14.44. Calcule a resistência específica do compósito de partículas de W (50% vol)/cobre listado na Tabela 14.12. (Veja o Problema Prático 14.4.)

14.45. Calcule a resistência específica para o compósito de fibras de W (50% vol)/cobre listado na Tabela 14.12.

14.46. Calcule a resistência específica (à flexão) do compósito de matriz cerâmica SiC/Al_2O_3 na Tabela 14.12, considerando 50% vol em uísqueres. (A densidade do SiC é de $3{,}21 \times 10^6$ g/m^3. A densidade do Al_2O_3 é $3{,}97 \times 10^6$ g/m^3.)

14.47. Calcule a resistência específica (à tração) do pinheiro-de-Douglas (carregado paralelamente ao grão) na Tabela 14.12. (A densidade dessa madeira é $0{,}42 \times 10^6$ g/m^3.)

14.48. Calcule a resistência específica (à compressão) do concreto-padrão (sem incorporação de ar) na Tabela 14.12. (A densidade desse concreto é de $2{,}30 \times 10^6$ g/m^3.)

14.49. Para apreciar a dureza relativa de compósitos de (i) cerâmica tradicional, (ii) cerâmica de alta dureza, não-reforçada, e (iii) matriz cerâmica, desenhe a tensão de fratura em função do tamanho da falha, a, para **(a)** carbeto de silício, **(b)** zircônia parcialmente estabilizada, e **(c)** carbeto de silício reforçado com fibras de SiC. Use a Equação 8.1 e considere $Y = 1$. Considere um intervalo de a desde 1 até 100 mm em uma escala logarítmica. (Veja os dados nas tabelas 8.3 e 14.12.)

P 14.50. No Problema 6.9, foi ilustrada uma competição entre diversos materiais metálicos para vasos de pressão. Podemos expandir o processo de seleção incluindo alguns compósitos, conforme listados na tabela a seguir:

Material	ρ (10^6 g/m^3)	Custo ($/kg)	LRT (MPa)
Aço carbono 1040	7,80	0,63	
Aço inoxidável 304	7,80	3,70	
Alumínio 3003-H14	2,73	3,00	
Ti–5Al–2,5Sn	4,46	15,00	
Concreto reforçado	2,50	0,40	200
Fibra de vidro	1,80	3,30	200
Polímero reforçado com fibra de carbono	1,50	70,00	600

(a) A partir dessa lista expandida, selecione o material que produzirá o vaso mais leve. **(b)** Selecione o material que produzirá o vaso com custo mínimo.

Seção 14.5 • Processamento de compósitos

14.51. Na produção de um concreto com incorporação de ar, estime a resistência à compressão 28 dias depois da aplicação se você misturar 16.500 kg de água com 30.000 kg de cimento Tipo I.

14.52. Na produção de um concreto sem incorporação de ar, estime a resistência à compressão 28 dias depois da aplicação se você misturar 16.500 kg de água com 30.000 kg de cimento Tipo I.

P 14.53. Considere a moldagem por injeção de invólucros de baixo custo usando um sistema com compósito de polietileno–partícula de argila. O módulo de elasticidade do compósito aumenta e a resistência à tração do compósito diminui com a fração em volume de argila da seguinte forma:

Fração em volume de argila	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência à tração (MPa)
0,3	830	24,0
0,6	2.070	3,4

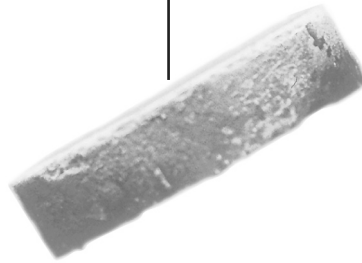
Supondo que o módulo e a resistência mudem linearmente com a fração em volume de argila, determine o intervalo de composições permissíveis que garanta um produto com um módulo de pelo menos 1.000 MPa e uma resistência de pelo menos 10 MPa.

P 14.54. Para o processo de moldagem por injeção descrito no Problema 14.53, que composição específica seria preferível, dado que o custo por kg de polietileno é 10 vezes maior que o da argila?

Parte III Os materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos

Alguns dos processos de manufatura mais sofisticados de hoje foram desenvolvidos para a produção de dispositivos eletrônicos em estado sólido. Um exemplo é a evaporadora por feixe de elétrons que pode fornecer revestimentos de alta qualidade em pastilhas de semicondutores. (Cortesia da University of California, Davis.)

A seleção de materiais não está limitada a aplicações estruturais. Normalmente, escolhemos materiais por causa de seu desempenho em aplicações eletrônicas, ópticas ou magnéticas. Embora o menu de materiais detalhados na Parte II possa se aplicar a muitas dessas circunstâncias, o Capítulo 15 mostra que uma classificação de materiais baseada em condutividade elétrica, em vez da ligação química, produz uma categoria adicional, os semicondutores. Esses materiais possuem valores de condutividade intermediários entre os metais, geralmente condutores, e as cerâmicas, vidros e polímeros, geralmente isolantes. Os supercondutores são exceções incríveis, nas quais certos metais e cerâmicas não possuem resistividade elétrica e oferecem possibilidades de projeto intrigantes. A capa desta 6ª edição é uma ilustração colorida de uma conseqüência da supercondutividade. O Capítulo 16 ilustra o comportamento óptico envolvido em apli-

cações, desde janelas comuns até fibras de comunicação de última geração. O laser é fundamental para muitos dispositivos ópticos avançados. O Capítulo 17 focaliza a grande variedade de materiais semicondutores e as tecnologias de processamento únicas que evoluíram na manufatura da eletrônica no estado sólido. Essas tecnologias envolvem níveis excepcionais de perfeição estrutural e pureza química. O alto grau de pureza química permite o controle sofisticado da dopagem de impurezas, um excelente exemplo dos princípios da difusão no estado sólido do Capítulo 5 na Parte I do livro. Diversos materiais magnéticos metálicos e cerâmicos são descritos no Capítulo 18. O ferromagnetismo nos metais e o ferrimagnetismo nas cerâmicas estão no centro de uma grande faixa de aplicações magnéticas comuns. Também veremos que muitas das aplicações dos supercondutores introduzidos no Capítulo 15 são de natureza magnéticas. Na verdade, a ilustração da capa é um exemplo específico que mostra um supercondutor repelido por um ímã permanente.

Capítulo 15 Comportamento elétrico

O comportamento elétrico normalmente é um fator crítico na seleção de materiais. Um exemplo é o conector elétrico flexível visto no canto inferior esquerdo deste conjunto de disco rígido de computador. A placa metálica na unidade de disco gira a 7.200 rpm, gerando uma temperatura entre 260 e 315 °C. Um polímero de PPS foi escolhido para o conector por causa de sua combinação exclusiva de bom isolamento elétrico e resistência à fluência. (Cortesia da Seagate Technology.)

No Capítulo 2, descobrimos que um conhecimento da ligação atômica pode levar a um sistema de classificação útil para os materiais de engenharia. Neste capítulo, voltamos a uma propriedade específica do material, a *condução elétrica*, para reforçar nossa classificação. Essa semelhança não deverá ser surpresa à luz da natureza eletrônica da ligação. A condução elétrica é o resultado do movimento de portadores de carga (como os elétrons) dentro do material. Mais uma vez, encontramos uma manifestação do conceito de que a estrutura leva às propriedades. No Capítulo 6, as estruturas atômica e microscópica levaram a diversas propriedades mecânicas. As propriedades elétricas partem da estrutura eletrônica.

A facilidade ou dificuldade de condução elétrica em um material pode ser entendida retornando-se ao conceito de níveis de energia, introduzido no Capítulo 2. Nos materiais sólidos, níveis de energia discretos dão caminho às bandas de energia. É o espaçamento relativo dessas bandas (em uma escala de energia) que determina a magnitude da condutividade. Os metais, com grandes valores de condutividade, são chamados de *condutores*. Cerâmicas, vidros e polímeros, com pequenos valores de condutividade, são chamados de *isolantes*. *Semicondutores*, com valores intermediários de condutividade, são mais bem definidos pela natureza ímpar de sua condução elétrica.

15.1 Portadores de carga e condução

A condução de eletricidade nos materiais ocorre por meio de espécies individuais, em escala atômica, chamadas de **portadores de carga**. O exemplo mais simples de portador de carga é o *elétron*, uma partícula com $1{,}6 \times 10^{-19}$ C de carga negativa (veja a Seção 2.1). Um conceito mais abstrato é a **lacuna eletrônica**, ou buraco, que é a ausência de um elétron em uma nuvem eletrônica. A ausência de um elétron carregado negativamente dá ao buraco uma carga positiva efetiva de $1{,}6 \times 10^{-19}$ C com relação à sua vizinhança. Os buracos desempenham um papel fundamental no comportamento dos semicondutores e serão discutidos com detalhes na Seção 15.5. Nos materiais iônicos, os ânions podem servir como portadores de carga negativa, e os cátions, como portadores positivos. Como vimos na Seção 2.2, a valência de cada íon indica carga positiva ou negativa em múltiplos de $1{,}6 \times 10^{-19}$ C.

Um método simples para a determinação da condutividade elétrica é mostrado na Figura 15.1. A magnitude do fluxo de **corrente**, I, através de um circuito com uma determinada **resistência**, R, e a **diferença de potencial elétrico**, V, é relacionada pela **lei de Ohm**,*

$$V = IR \tag{15.1}$$

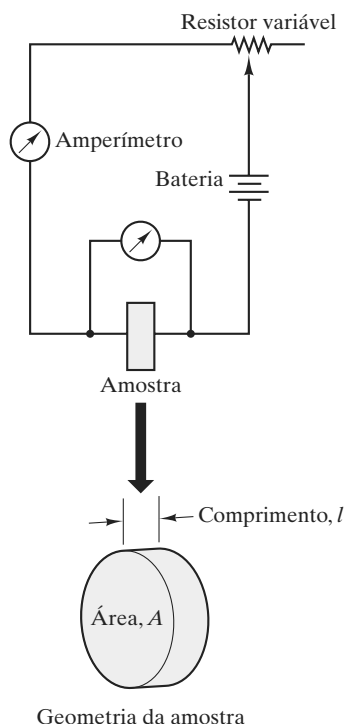



Figura 15.1 Esquema de um circuito para medir a condutividade elétrica. As dimensões da amostra se relacionam à Equação 15.2.

onde V está em unidades de volts,** I está em ampères*** (1 A = 1 C/s) e R está em ohms. O valor da resistência depende da geometria específica da amostra; R aumenta com o comprimento, l, e diminui com a área da seção transversal da amostra, A. Como resultado, a propriedade mais característica de determinado material e independentemente de sua geometria é a **resistividade**, ρ, definida como

$$\rho = \frac{RA}{l} \tag{15.2}$$

As unidades de resistividade são $\Omega \cdot$ m. Uma propriedade de um material igualmente útil é o recíproco da resistividade, a **condutividade**, σ, onde

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{15.3}$$

com unidades $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. A condutividade será nosso parâmetro mais conveniente para estabelecer um sistema de classificação elétrica para os materiais (Seção 15.7).

A condutividade é o produto da densidade de portadores de carga, n, a carga transportada por portador, q, e a mobilidade de cada um, μ:

$$\sigma = nq\mu \tag{15.4}$$

As unidades para n são m^{-3}, para q são coulombs, e para μ são $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. A mobilidade é a velocidade média do portador, ou **velocidade de arraste**, $\bar{v}$, dividida pela intensidade do campo elétrico, E:

$$\mu = \frac{\bar{v}}{E} \tag{15.5}$$

A velocidade de arraste tem unidades de m/s, e a **intensidade do campo elétrico** ($E = V/l$) tem unidades de V/m.

Quando os portadores de cargas positiva e negativa contribuem para a condução, a Equação 15.4 precisa ser expandida para levar em conta ambas as contribuições:

$$\sigma = n_n q_n \mu_n + n_p q_p \mu_p \tag{15.6}$$

Os subscritos n e p referem-se aos portadores negativos e positivos, respectivamente. Para elétrons, lacunas eletrônicas e íons monovalentes, a magnitude de q é $1{,}6 \times 10^{-19}$ C. Para íons multivalentes, a magnitude de q é $|Z_i| \times (1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C})$, onde $|Z_i|$ é o número de valência (por exemplo, 2 para O^{2-}).

A Tabela 15.1 lista valores de condutividade para uma grande variedade de materiais da engenharia. Fica aparente que a magnitude da condutividade produz categorias distintas de materiais, coerentes com os tipos esboçados nos capítulos 1 e 2. Discutiremos esse sistema de classificação elétrica com detalhes no final deste capítulo, mas, primeiro, temos de examinar a natureza da condução elétrica a fim de entender por que a condutividade varia em mais de 20 ordens de grandeza entre materiais de engenharia comuns.

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.1

Uma amostra de fio (1 mm de diâmetro por 1 m de comprimento) de uma liga de alumínio (contendo 1,2% Mn) é colocada em um circuito elétrico como o mostrado na Figura 15.1. Uma queda de tensão de 432 mV é medida entre as extremidades do fio quando este transporta uma corrente de 10 A. Calcule a condutividade dessa liga.

---

* Georg Simon Ohm (1787–1854), físico alemão, publicou inicialmente o enunciado da Equação 15.1. A unidade de resistência tem seu nome em sua homenagem.

** Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745–1827), físico italiano, deu contribuições importantes para o desenvolvimento do conhecimento da eletricidade, incluindo a primeira bateria, ou fonte de 'voltagem'.

*** André Marie Ampère (1775–1836), matemático e físico francês, foi outro contribuinte importante para o campo da *eletrodinâmica* (um termo que ele introduziu).

Tabela 15.1 Condutividades elétricas de alguns materiais em temperatura ambiente

Faixa de condução	Material	Condutividade, σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
Condutores	Alumínio (recozido)	$35{,}36 \times 10^6$
	Cobre (padrão recozido)	$58{,}00 \times 10^6$
	Ferro (99,99 + %)	$10{,}30 \times 10^6$
	Aço (fio)	$5{,}71 - 9{,}35 \times 10^6$
Semicondutores	Germânio (alta pureza)	2,0
	Silício (alta pureza)	$0{,}40 \times 10^{-3}$
	Sulfeto de chumbo (alta pureza)	38,4
Isolantes	Óxido de alumínio	$10^{-10} - 10^{-12}$
	Vidro de borossilicato	10^{-13}
	Polietileno	$10^{-13} - 10^{-15}$
	Náilon 66	$10^{-12} - 10^{-13}$

Fonte: Dados de C. A. Harper, Ed., *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1970; e J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, Ohio: American Society for Metals, 1963.

SOLUÇÃO

Pela Equação 15.1,

$$R = \frac{V}{I} = \frac{432 \times 10^{-3}\,V}{10\,A} = 43{,}2 \times 10^{-3}\,\Omega.$$

Pela Equação 15.2,

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{(43{,}2 \times 10^{-3}\,\Omega)[\pi(0{,}5 \times 10^{-3}\,m)^2]}{1\,m} = 33{,}9 \times 10^{-9}\,\Omega \cdot m.$$

Pela Equação 15.3,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{33{,}9 \times 10^{-9}\,\Omega \cdot m} = 29{,}5 \times 10^{6}\,\Omega^{-1} \cdot m^{-1}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.2

Supondo que a condutividade para o cobre na Tabela 15.1 seja inteiramente devida aos elétrons livres [com uma mobilidade de $3{,}5 \times 10^{-3}$ m²/(V · s)], calcule a densidade de elétrons livres no cobre em temperatura ambiente.

SOLUÇÃO

Pela Equação 15.4,

$$n = \frac{\sigma}{q\mu} = \frac{58{,}00 \times 10^{6}\,\Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{1{,}6 \times 10^{-19}\,C \times 3{,}5 \times 10^{-3}\,m^2/(V \cdot s)} = 104 \times 10^{27}\,m^{-3}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.3

Compare a densidade de elétrons livres no cobre do Exemplo de Problema 15.2 com a densidade de átomos.

SOLUÇÃO

Pelo Apêndice 1,

$\rho_{Cu} = 8{,}93\ g \cdot cm^{-3}$ com uma massa atômica = 63,55 uma

e

$$\rho = 8{,}93 \frac{g}{cm^3} \times 10^6 \frac{cm^3}{m^3} \times \frac{1\,g \cdot átomo}{63{,}55\,g} \times 6{,}023 \times 10^{23} \frac{átomos}{g \cdot átomo} = 84{,}6 \times 10^{27}\,átomos/m^3$$

Essa solução é comparável a 104 x 10^{27} elétrons/m³ do Exemplo de Problema 15.2; ou seja,

$$\frac{\text{elétrons livres}}{\text{átomo}} = \frac{104 \times 10^{27}\ \text{m}^{-3}}{84,6 \times 10^{27}\ \text{m}^{-3}} = 1,23.$$

Em outras palavras, a condutividade do cobre é alta porque cada átomo contribui com aproximadamente um elétron livre (condutor). Veremos, no Exemplo de Problema 15.13, que, nos semicondutores, o número de elétrons condutores por átomo é consideravelmente menor.

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.4

Calcule a velocidade de arraste dos elétrons livres no cobre para uma intensidade de campo elétrico de 0,5 V/m.

SOLUÇÃO

Pela Equação 15.5,

$$\bar{v} = \mu E$$

$$= [3,5 \times 10^{-3}\ \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})](0,5\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1})$$

$$= 1,75 \times 10^{-3}\ \text{m/s}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 15.1

(a) O fio descrito no Exemplo de Problema 15.1 apresenta uma queda de tensão de 432 mV. Calcule a queda de tensão esperada em um fio com diâmetro de 0,5 mm (× 1 m de extensão) da mesma liga, que também conduz uma corrente de 10 A. **(b)** Repita a parte (a) para um fio de 2 mm de diâmetro.

PROBLEMA PRÁTICO 15.2

Quantos elétrons livres haveriam em um rolo de fio de cobre de alta pureza (1 mm de diâmetro × 10 m de extensão)? (Veja o Exemplo de Problema 15.2.)

PROBLEMA PRÁTICO 15.3

No Exemplo de Problema 15.3, comparamos a densidade de elétrons livres no cobre com a densidade de átomos. Quantos átomos de cobre haveriam no rolo de fio descrito no Problema Prático 15.2?

PROBLEMA PRÁTICO 15.4

A velocidade de arraste dos elétrons livres no cobre é calculada no Exemplo de Problema 15.4. Quanto tempo um elétron livre típico levaria para se movimentar por toda a extensão do rolo de fio descrito no Problema Prático 15.2 sob um gradiente de tensão de 0,5 V/m?

15.2 Níveis de energia e bandas de energia

Na Seção 2.1, vimos como os orbitais eletrônicos em um átomo isolado estão associados a níveis de energia discretos (Figura 2.3). Agora, vamos voltar a um exemplo semelhante. A Figura 15.2 mostra um diagrama de níveis de energia para um único átomo de sódio. Conforme indicamos no Apêndice 1, a configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. O diagrama de níveis de energia indica que, na realidade, existem três orbitais associados ao nível de energia $2p$ e que cada um dos orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ é ocupado por dois elétrons. Essa distribuição de elétrons entre os vários orbitais é uma manifestação do **princípio de exclusão de Pauli**,* um conceito importante da mecânica quântica que indica que dois elétrons não podem ocupar exatamente o mesmo estado. Cada linha horizontal mostrada na Figura 15.2 representa um orbital diferente (ou seja, um conjunto único de três números quânticos). Cada orbital pode ser ocupado por dois elétrons porque eles estão em dois estados diferentes; isto é, eles têm spins eletrônicos opostos ou antiparalelos (representando diferentes valores para um quarto número quântico). Em geral, os spins eletrônicos podem ser paralelos ou antiparalelos. O orbital externo ($3s$) é parcialmente preenchido por um único elétron. Examinando o Apêndice 1, podemos ver que o próximo elemento na tabela periódica (Mg) preenche o orbital $3s$ com dois elétrons (os quais, pelo princípio da exclusão de Pauli, possuem spins opostos).

Considere agora uma molécula de sódio com quatro átomos, Na_4 (Figura 15.3). Os diagramas de energia para os elétrons mais internos do átomo ($1s^2 2s^2 2p^6$) são basicamente inalterados. No entanto, a situação para os quatro elétrons do orbital mais externo é afetada pelo princípio de exclusão de Pauli, pois os elétrons delocalizados agora estão sendo compartilhados por todos os quatro átomos na molécula. Esses elétrons não podem ocupar um único orbital. O resultado é uma 'separação' do nível de energia $3s$ em quatro

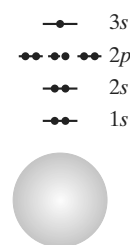



Figura 15.2 Diagrama de níveis de energia para um átomo de sódio isolado.

* Wolfgang Pauli (1900–1958), físico austríaco-americano, foi um grande colaborador do desenvolvimento da física atômica. De um modo geral, o conhecimento (que o princípio de exclusão oferece) das populações de elétrons nas camadas externas nos permite entender a ordem da tabela periódica. Esses elétrons das camadas externas desempenham um papel central no comportamento químico dos elementos.

níveis ligeiramente diferentes, o que torna cada nível único e satisfaz o princípio de exclusão de Pauli. Seria possível para a separação produzir apenas dois níveis, cada um ocupado por dois elétrons de spins opostos. Na verdade, o emparelhamento de elétrons em determinado orbital tende a ser adiado até que todos os níveis de determinada energia tenham um elétron, o que é conhecido como **regra de Hund**.* Como outro exemplo, o nitrogênio (elemento 7) tem três elétrons 2*p*, cada um em um orbital diferente com mesma energia. O emparelhamento de dois elétrons 2*p* de spins opostos em um único orbital não ocorre antes do elemento 8 (oxigênio). O resultado dessa separação é uma estreita *banda* de níveis de energia correspondentes ao que era um único nível 3*s* no átomo isolado. Um aspecto importante dessa estrutura eletrônica é que, como no nível 3*s* do átomo isolado, a banda 3*s* da molécula de Na_4 é preenchida apenas até a metade. Como resultado, a mobilidade de elétrons entre átomos adjacentes é muito alta.

Uma extensão simples do efeito visto na molécula hipotética de quatro átomos é mostrada na Figura 15.4, em que um grande número de átomos de sódio é reunido pela ligação metálica para produzir um sólido. Nesse sólido metálico, os elétrons internos dos átomos novamente não estão envolvidos diretamente na ligação, e seus diagramas de energia permanecem basicamente inalterados. Contudo, o grande número de átomos envolvidos (por exemplo, da ordem do número de Avogadro) produz um número igualmente grande de separações de níveis de energia para os orbitais mais externos (3*s*). O intervalo total de valores de energia para os diversos orbitais 3*s* não é grande. Ao invés disso, o espaçamento entre orbitais 3*s* adjacentes é extremamente pequeno. O resultado é uma **banda de energia** pseudocontínua correspondente ao nível de energia 3*s* do átomo isolado. Assim como o átomo de Na isolado e a molécula de Na_4 hipotética, a banda de energia do elétron de valência no sólido metálico só é preenchida até a metade, permitindo a alta mobilidade dos elétrons do orbital mais externo por todo o sólido. Produzida pelos elétrons de valência, a banda de energia da Figura 15.4 também é chamada de **banda de valência**. Uma conclusão importante é que os metais são bons condutores elétricos, pois sua banda de valência é preenchida apenas parcialmente. Essa declaração é válida, embora a natureza detalhada da banda de valência parcialmente preenchida seja diferente em alguns metais. Por exemplo, no Mg (elemento 12) existem dois elétrons 3*s* que preenchem a banda de energia, que é apenas preenchida ao meio no Na (elemento 11). No entanto, o Mg tem uma banda vazia mais alta, que sobrepõe a preenchida. O resultado disso é uma banda de valência preenchida apenas parcialmente.

Uma imagem mais detalhada da natureza da condução elétrica nos metais é obtida considerando-se a variação da natureza da banda de energia com a temperatura. A Figura 15.4 sugere que os níveis de energia na banda de valência estão completamente preenchidos até um ponto intermediário da banda e

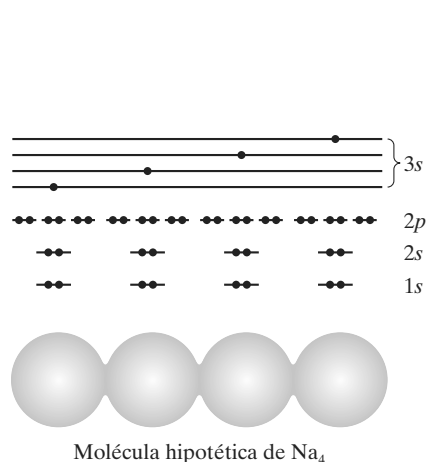



Figura 15.3 Diagrama de níveis de energia para uma molécula de Na_4 hipotética. Os quatro elétrons compartilhados, do orbital mais externo, são 'separados' em quatro níveis de energia ligeiramente diferentes, conforme previsto pelo princípio de exclusão de Pauli.

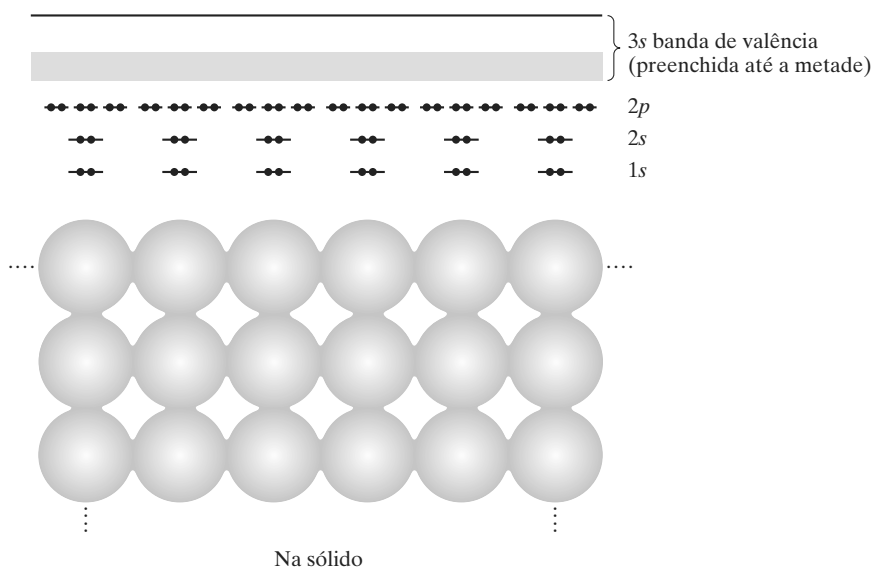



Figura 15.4 Diagrama de níveis de energia para o sódio sólido. O nível de energia 3s discreto da Figura 15.2 deu origem a uma banda de energia pseudocontínua (preenchida até a metade). Novamente, a separação do nível de energia 3s é prevista pelo princípio de exclusão de Pauli.

* F. Hund, *Z. Physik* 42, 93 (1927).

completamente vazios acima dele. Na verdade, esse conceito só é verdadeiro na temperatura do zero absoluto (0 K). A Figura 15.5 ilustra essa condição. A energia do estado mais alto preenchido na banda de energia (a 0 K) é conhecido como **nível de Fermi*** (E_F). O grau de preenchimento de determinado nível de energia é indicado pela **função de Fermi**, $f(E)$. A função de Fermi representa a probabilidade de um nível de energia, E, ser ocupado por um elétron e poder ter valores entre 0 e 1. A 0 K, $f(E)$ é igual a 1 até E_F e é igual a 0 acima de E_F. Esse caso-limite (0 K) não é propício à condução elétrica. Como os níveis de energia abaixo de E_F estão cheios, a condução requer que os elétrons tenham suas energias aumentadas em algum nível logo acima de E_F (ou seja, para níveis desocupados). Essa promoção de energia requer alguma fonte de energia externa. Um meio de fornecer essa energia é pela energia térmica obtida com o aquecimento do material até uma temperatura acima de 0 K. A função de Fermi resultante, $f(E)$, é mostrada na Figura 15.6. Para $T > 0$ K, alguns dos elétrons logo abaixo de E_F são promovidos para níveis desocupados logo acima de E_F. A relação entre a função de Fermi, $f(E)$, e a temperatura absoluta, T, é

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \qquad (15.7)$$

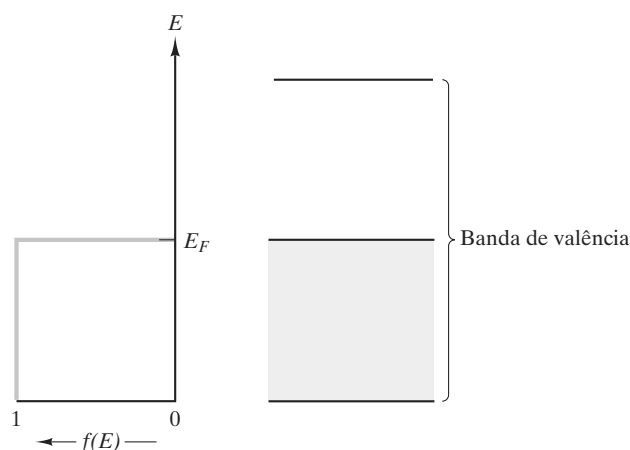
onde k é a constante de Boltzmann ($1{,}38 \times 10^{-25}$ J/K). No limite de $T = 0$ K, a Equação 15.7 gera corretamente a função degrau da Figura 15.5. Para $T > 0$ K, ela indica que $f(E)$ é basicamente 1 abaixo de E_F e essencialmente 0 acima dessa energia. Perto de E_F, o valor de $f(E)$ varia de uma forma suave entre esses dois extremos. Em E_F, o valor de $f(E)$ é exatamente 0,5. À medida que a temperatura aumenta, o intervalo acima do qual $f(E)$ cai de 1 para 0 aumenta (Figura 15.7) e é da ordem de grandeza de kT. Em resumo, os metais são bons condutores elétricos porque a energia térmica é suficiente para promover elétrons acima do nível de Fermi para níveis de energia de outra forma desocupados. Nesses níveis ($E > E_F$), a disponibilidade de níveis desocupados em átomos adjacentes gera uma alta mobilidade dos elétrons de condução, conhecidos como **elétrons livres**, através do sólido.

Nossa discussão sobre bandas de energia até esse ponto focalizou os metais e como eles são bons condutores elétricos. Considere agora o caso de um sólido não-metálico, carbono na estrutura de diamante, que é um condutor elétrico muito ruim. No Capítulo 2, vimos que os elétrons de valência nesse material ligado covalentemente são compartilhados entre átomos adjacentes. O resultado disso é que a banda de valência do carbono (diamante) está cheia. Essa banda de valência corresponde ao nível de energia híbrido sp^3 de um átomo de carbono isolado (Figura 2.3). Promover elétrons para níveis de energia acima do nível sp^3 em um átomo de carbono isolado exige que se vá para além das regiões de energia proibida. De modo semelhante para o sólido, a promoção de um elétron da banda de valência para a **banda de condução** só ocorre quando se ultrapassa o **espaçamento entre as bandas de energia**, E_g (Figura 15.8). O conceito de um nível de Fermi, E_F, ainda se aplica. No entanto, E_F agora se encontra no centro do espaçamento entre as bandas. Na Figura 15.8, a função de Fermi, $f(E)$, corresponde à temperatura ambiente (298 K). É preciso que se tenha em mente que as probabilidades previstas por $f(E)$ só podem ser realizadas nas bandas de valência e condução. Os elétrons não podem ter níveis de energia dentro do espaçamento entre as

Figura 15.5 A função de Fermi, $f(E)$, descreve o preenchimento relativo de níveis de energia. A 0 K, todos os níveis de energia estão completamente preenchidos até o nível de Fermi, E_F, e completamente vazios acima de E_F.

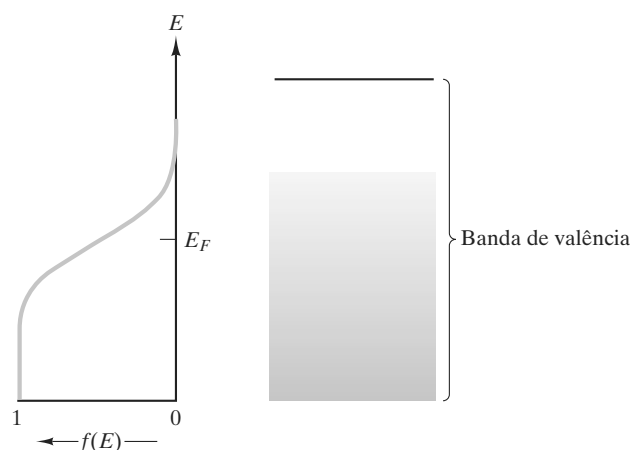



Figura 15.6 Em $T > 0$ K, a função de Fermi, $f(E)$, indica a promoção de alguns elétrons acima de E_F.

* Enrico Fermi (1901–1954), físico italiano, contribuiu bastante para a ciência do século XX, incluindo o primeiro reator nuclear em 1942. Seu trabalho, que aumentou o conhecimento da natureza dos elétrons nos sólidos, surgiu aproximadamente 20 anos antes.

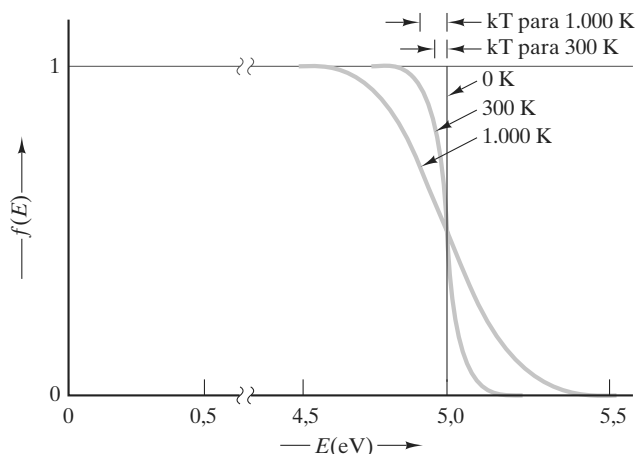
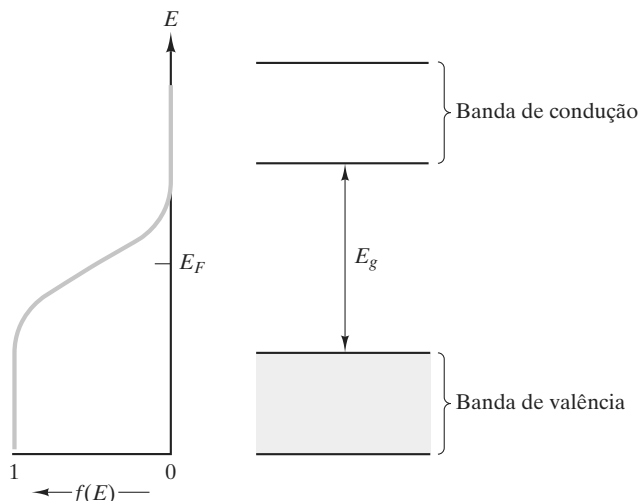



Figura 15.7 Variação da função de Fermi, $f(E)$, com a temperatura para um metal típico (com E_F = 5 eV). Observe que o intervalo de energia acima do qual $f(E)$ cai de 1 para 0 é igual a algumas vezes kT.

Figura 15.8 Comparação da função de Fermi, $f(E)$, com a estrutura das bandas de energia para um isolante. Praticamente nenhum elétron é promovido para a banda de condução [$f(E)$ = 0 lá], devido à magnitude do espaçamento entre as bandas (> 2 eV).

bandas. A conclusão importante da Figura 15.8 é que $f(E)$ é essencialmente igual a 1 em toda a banda de valência e igual a 0 na banda de condução. A incapacidade de a energia térmica promover um número significativo de elétrons para a banda de condução confere ao diamante uma condutividade elétrica caracteristicamente baixa.

Como um exemplo final, considere o silício, elemento 14, residindo logo abaixo do carbono na tabela periódica (Figura 2.2). No mesmo grupo da tabela periódica, o silício se comporta quimicamente de modo semelhante ao carbono. De fato, o silício forma um sólido ligado covalentemente com a mesma estrutura cristalina do diamante, que é o homônimo para a estrutura cúbica do diamante, discutida na Seção 3.5. A estrutura de bandas de energia do silício (Figura 15.9) também se parece muito com a do diamante (Figura 15.8). A principal diferença é que o silício tem um espaçamento entre as bandas de energia menor (E_g = 1,107 eV, em comparação com ~ 6 eV para o diamante). O resultado é que, na temperatura ambiente (298 K), a energia térmica promove um número pequeno, porém significativo, de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Cada promoção de elétron cria um par de portadores de carga conhecido como **par elétron–buraco**. Conseqüentemente, buracos são produzidos na banda de valência em igual número aos elétrons de condução. Esses buracos são portadores de carga positiva, conforme mencionados na Seção 15.1. Com portadores de cargas positiva e negativa presentes em números moderados, o silício apresenta um valor moderado de condutividade elétrica, intermediário entre a dos metais e a dos isolantes (Tabela 15.1). Esse semicondutor simples será discutido com mais detalhes na Seção 15.5.

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.5

Qual é a probabilidade de um elétron ser promovido termicamente para a banda de condução no diamante (E_g = 5,6 eV) na temperatura ambiente (25° C)?

SOLUÇÃO

Pela Figura 15.8, é aparente que o fundo da banda de condução corresponde a

$$E - E_F = \frac{5,6}{2}\text{ eV} = 2,8\text{ eV}.$$

Pela Equação 15.7 e usando T = 25° C = 298 K,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

$$= \frac{1}{e^{(2,8\text{ eV})/(86,2\times10^{-6}\text{ eV K}^{-1})(298\text{ K})} + 1}$$

$$= 4,58\times10^{-48}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.6

Qual é a probabilidade de um elétron ser termicamente promovido para a banda de condução no silício (E_g = 1,07 eV) na temperatura ambiente (25° C)?

SOLUÇÃO

Como no Exemplo de Problema 15.5,

$$E - E_F = \frac{1,107}{2}\text{ eV} = 0,5535\text{ eV}$$

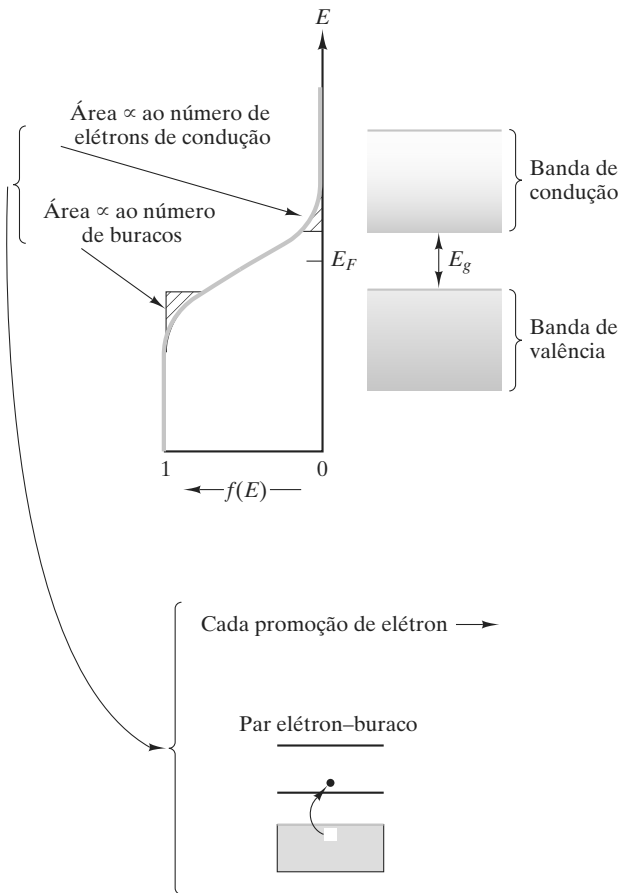



Figura 15.9 Comparação da função de Fermi, $f(E)$, com a estrutura de bandas de energia para um semicondutor. Um número significativo de elétrons é promovido para a banda de condução, devido a um espaçamento entre as bandas relativamente pequeno (< 2 eV). Cada promoção de elétron cria um par de portadores de carga (ou seja, um par elétron–buraco).

e

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}+1}$$
$$= \frac{1}{e^{(0{,}5535\ \text{eV})/(86{,}2\times10^{-6}\ \text{eV K}^{-1})(298\ \text{K})}+1}$$
$$= 4{,}39\times10^{-10}.$$

Embora esse número seja pequeno, é 38 ordens de grandeza maior que o valor para o diamante (Exemplo de Problema 15.5) e é suficiente para criar portadores de carga suficientes (pares elétron–buraco) para conferir ao silício suas propriedades semicondutoras.

PROBLEMA PRÁTICO 15.5

Qual é a probabilidade de um elétron ser promovido para a banda de condução no diamante a 50° C? (Veja o Exemplo de Problema 15.5.)

PROBLEMA PRÁTICO 15.6

Qual é a probabilidade de um elétron ser promovido para a banda de condução no silício a 50° C? (Veja o Exemplo de Problema 15.6.)

15.3 Condutores

Condutores são materiais com grandes valores de condutividade. A Tabela 15.1 indica que a magnitude da condutividade para os condutores típicos é da ordem de $10 \times 10^6\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. A base para esse valor grande foi discutida na seção anterior. Retornando à Equação 15.6 como expressão geral para a condutividade, podemos escrever a forma específica para os condutores como

$$\sigma = n_e q_e \mu_e \qquad (15.8)$$

onde o subscrito e refere-se à **condução eletrônica** pura, que se refere a σ especificamente resultante do movimento de elétrons. (**Condução elétrica** refere-se a um valor mensurável de σ que pode surgir do movimento de qualquer tipo de portador de carga.) O papel dominante do modelo de bandas da seção anterior serve para indicar a importância da mobilidade do elétron, μ_e, na condutividade dos condutores metálicos. Esse conceito é muito bem ilustrado no efeito de duas variáveis (temperatura e composição) sobre a condutividade nos metais.

O efeito da temperatura sobre a condutividade nos metais é ilustrado na Figura 15.10. Em geral, um aumento na temperatura acima da temperatura ambiente resulta em uma queda na condutividade. Essa queda deve-se predominantemente à queda dos elétrons com o aumento da temperatura. A queda na mobilidade pode, por sua vez, ser atribuída ao aumento da agitação térmica da estrutura cristalina do metal à medida que a temperatura aumenta. Devido à natureza ondulatória dos elétrons, esses 'pacotes de onda' podem se mover através da estrutura cristalina de forma mais eficiente quando essa estrutura é quase perfeita. A irregularidade produzida pela vibração térmica diminui a mobilidade eletrônica.

A Equação 15.3 mostra que a resistividade e a condutividade são inversamente proporcionais. Portanto, a magnitude da resistividade para condutores típicos é da ordem de $0{,}1 \times 10^{-6}\ \Omega \cdot \text{m}$. De modo semelhante, a resistividade aumenta quando a temperatura aumenta acima da temperatura ambiente. Essa relação $[\rho(T)]$ é usada com mais freqüência do que $\sigma(T)$, pois, experimentalmente, descobriu-se que a resistividade aumenta linearmente com a temperatura nesse intervalo; ou seja,

$$\rho = \rho_{rt}[1 + \alpha(T - T_{rt})] \qquad (15.9)$$

onde ρ_{rt} é a resistividade à temperatura ambiente, α é o **coeficiente de temperatura da resistividade**, T é a temperatura e T_{rt} é a temperatura ambiente. Os dados da Figura 15.10 são redesenhados na Figura 15.11 para ilustrar a Equação 15.9. A Tabela 15.2 fornece alguns valores representativos de ρ_{rt} e α para condutores metálicos.

A análise da Tabela 15.2 revela que ρ_{rt} é uma função da composição quando soluções sólidas são formadas (por exemplo, $\rho_{rt,\,Fe\ puro} < \rho_{rt,\,aço}$). Para pequenas adições de impureza a um metal aproximadamente puro, o aumento em ρ é quase linear com a quantidade de impureza adicionada (Figura 15.12). Essa relação, que vem da Equação 15.9, pode ser expressa como

$$\rho = \rho_0(1 + \beta x) \qquad (15.10)$$

onde ρ_0 é a resistividade do metal puro, β é uma constante para determinado sistema impureza–metal (relacionada à inclinação de um gráfico, como aquele mostrado na Figura 15.12), e x é a quantidade de impureza adicionada. Naturalmente, a Equação 15.10 se aplica a uma temperatura fixa. Variações combinadas de temperatura e composição envolveriam os efeitos de α (da Equação 15.9) e β (da Equação 15.10). Também é preciso lembrar que a Equação 15.10 só se aplica a pequenos valores de x. Para valores de x grandes, ρ torna-se uma função não-linear de x. Um bom exemplo é mostrado na Figura 15.13 para uma liga ouro–cobre. Os dados da Figura 15.12 foram obtidos em uma temperatura fixa. Para a Figura 15.13, é importante observar que, como na Figura 15.12, os metais puros (ouro ou cobre) possuem menor resistividade que as ligas com impureza. Por exemplo, a resistividade do ouro puro é menor que a do ouro com 10% at cobre. De modo semelhante, a resistividade do cobre puro é menor que a do cobre com 10% at ouro. O resultado dessa tendência é que a resistividade máxima para essa liga de ouro–cobre ocorre em alguma composição intermediária (~ 45% at ouro, 55% at cobre). O motivo pelo qual a resistividade é aumentada pela adição de impureza está bastante relacionado ao motivo pelo qual a temperatura aumenta a resistividade. Os átomos de impureza diminuem o grau de perfeição cristalina de um metal que seria puro.

Um conceito útil na visualização do efeito da imperfeição cristalina na condução elétrica é o livre caminho médio de um elétron. Conforme indicado anteriormente na discussão do efeito da temperatura, o movimento ondulatório de um elétron por uma estrutura atômica é prejudicado pela irregularidade estrutural. A distância média que uma onda de elétrons pode trafegar sem deflexão é chamada de **livre caminho médio**. Irregularidades estruturais reduzem o livre caminho médio, o que, por sua vez, reduz a velocidade de arraste, a mobilidade e, finalmente, a condutividade (veja as equações 15.5 e 15.8). A natureza da imperfeição química foi abordada com detalhes na Seção 4.1. Neste ponto, só precisamos reconhecer que qualquer redução na periodicidade da estrutura atômica do metal atrapalha o movimento da onda periódica de elétrons. Por esse motivo, muitas das imperfeições estruturais discutidas no Capítulo 4 (por exemplo, defeitos pontuais e discordâncias) causam aumentos na resistividade dos condutores metálicos.

Figura 15.10 Variação da condutividade elétrica com a temperatura para alguns metais. (De J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, Ohio: American Society for Metals, 1963.)

Tabela 15.2 Resistividades e coeficientes de temperatura da resistividade para alguns condutores metálicos

Material	Resistividade a 20° C ρ_{rt} ($\Omega \cdot m$)	Coeficiente de temperatura da resistividade a 20° C α (°C^{-1})
Alumínio (recozido)	$28{,}28 \times 10^{-9}$	0,0039
Cobre (padrão recozido)	$17{,}24 \times 10^{-9}$	0,00393
Ouro	$24{,}4 \times 10^{-9}$	0,0034
Ferro (99,99+%)	$97{,}1 \times 10^{-9}$	0,00651
Chumbo (99,73+%)	$206{,}48 \times 10^{-9}$	0,00336
Magnésio (99,80%)	$44{,}6 \times 10^{-9}$	0,01784
Mercúrio	958×10^{-9}	0,00089
Níquel (99,95% + Co)	$68{,}4 \times 10^{-9}$	0,0069
Nicromo (66% Ni + Cr e Fe)	1.000×10^{-9}	0,0004
Platina (99,99%)	106×10^{-9}	0,003923
Prata (99,78%)	$15{,}9 \times 10^{-9}$	0,0041
Aço (fio)	$107\text{–}175 \times 10^{-9}$	0,006–0,0036
Tungstênio	$55{,}1 \times 10^{-9}$	0,0045
Zinco	$59{,}16 \times 10^{-9}$	0,00419

Fonte: Dados de J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, Ohio: American Society for Metals, 1963.

Figura 15.11 Variação da resistividade elétrica com a temperatura para os mesmos metais mostrados na Figura 15.10. A linearidade desses dados define o coeficiente de temperatura da resistividade, α.

Figura 15.12 Variação da resistividade elétrica com a composição para diversas ligas de cobre com pequenos níveis de impurezas elementares. Observe que todos os dados estão em uma temperatura fixa (20° C). (De J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, Ohio: American Society for Metals, 1963.)

Figura 15.13 Variação da resistividade elétrica em função de grandes variações de composição da liga ouro–cobre. A resistividade aumenta com a adição dos elementos de liga para ambos os metais puros. Como resultado, a resistividade máxima no sistema de liga ocorre em uma composição intermediária (~ 45% at ouro, 55% at cobre). Assim como na Figura 15.12, observe que todos os dados estão em uma temperatura fixa (0° C). (De J. K. Stanley, *Electrical and Magnetic Properties of Metals*, Ohio: American Society for Metals, 1963.)

TERMOPARES

Uma aplicação importante dos condutores é na medição de temperatura. Um circuito simples, conhecido como **termopar**, que envolve dois fios metálicos para fazer tal medida, é mostrado na Figura 15.14. A eficácia do termopar pode, em última análise, ser associada à sensibilidade da função de Fermi (por exemplo, a Figura 15.7) com a temperatura. Para determinado fio metálico (por exemplo, o metal A na Figura 15.14) conectado entre duas temperaturas diferentes — T_1 (quente) e T_2 (frio) —, mais elétrons são excitados para energias maiores na extremidade quente do que na extremidade fria. Como resultado, existe uma força motriz para transporte de elétrons da extremidade quente para a fria. A extremidade fria é, então, carregada negativamente, e a extremidade quente é carregada positivamente, com uma diferença de potencial, V_A, entre as extremidades do fio. Uma característica útil desse fenômeno é que V_A depende apenas da diferença de temperatura $T_1 - T_2$, e não da distribuição de temperatura ao longo do fio. No entanto, uma determinação prática da diferença de potencial requer um segundo fio (metal B na Figura 15.14) que contém um voltímetro. Se o metal B for do mesmo material que A, também haverá uma tensão V_A induzida no metal B, e o medidor indicará a tensão líquida ($= V_A - V_A = 0$ V). Contudo, diferentes metais tenderão a desenvolver tensões diferentes entre determinada diferença de temperatura ($T_1 - T_2$). Em geral, para um metal B diferente do metal A, o voltímetro na Figura 15.14 indicará uma tensão líquida, $V_{12} = V_A - V_B$. A magnitude de V_{12} aumentará com o aumento da diferença de temperatura, $T_1 - T_2$. A tensão induzida, V_{12}, é chamada de **potencial de Seebeck**,* e o fenômeno geral ilustrado pela Figura 15.14 é chamado de **efeito de Seebeck**. A utilidade desse circuito simples para a determinação de temperatura é evidente. Escolhendo-se uma temperatura de referência conveniente para T_2 (normalmente, uma temperatura ambiente fixa ou um banho de gelo–água a 0° C), a diferença de potencial medida, V_{12}, é uma função quase linear de T_1. A dependência exata de V_{12} com a temperatura é tabelada para vários termopares comuns, como aqueles listados na Tabela 15.3. Um gráfico de V_{12} em função da temperatura para esses sistemas comuns é mostrado na Figura 15.15.

* Thomas Johann Seebeck (1770–1831), físico russo-alemão, em 1821 observou o famoso efeito que ainda recebe seu nome. Seu tratamento de problemas bastante relacionados na termoeletricidade (interconversão de calor e eletricidade) teve menos sucesso, e outros foram associados a tais problemas (por exemplo, os efeitos de Peltier e Thomson).

No Capítulo 17, encontraremos diversos exemplos de semicondutores que competem com materiais eletrônicos mais tradicionais. Na área de medição de temperatura, os semicondutores normalmente apresentam um efeito de Seebeck mais pronunciado que os metais. Esse conceito é associado à natureza exponencial (Arrhenius) da condutividade em função da temperatura nos semicondutores. Como resultado, os semicondutores usados na determinação da temperatura, ou *termistores*, são capazes de medir variações extremamente pequenas na temperatura (tão pequenas quanto 10^{-6} °C). No entanto, devido a um intervalo de temperaturas de operação limitado, os termistores não substituíram os termopares tradicionais para aplicações gerais de medição de temperatura.

SUPERCONDUTORES

A Figura 15.10 ilustrou como a condutividade dos metais aumenta gradualmente à medida que a temperatura diminui. Essa tendência continua mesmo quando a temperatura diminui muito abaixo da temperatura ambiente. Mas, até mesmo em temperaturas extremamente baixas (por exemplo, alguns poucos Kelvin), os metais típicos ainda exibem uma condutividade finita (ou seja, uma resistividade diferente de zero). Alguns materiais são exceções incríveis. A Figura 15.16 ilustra um caso assim. Em uma temperatura crítica (T_c), a resistividade do mercúrio cai abruptamente para zero e ele se torna um **supercondutor**. O mercúrio foi o primeiro material conhecido a exibir esse comportamento. Em 1911, H. Kamerlingh Onnes relatou inicialmente os resultados ilustrados na Figura 15.16 como um subproduto de sua pesquisa sobre a liquefação e solidificação do hélio. Vários outros materiais, desde então, foram encontrados (por exemplo, nióbio, vanádio, chumbo e suas ligas). Vários fatos empíricos sobre a supercondutividade foram conhecidos após os estudos iniciais. O efeito era reversível. Ele geralmente era exibido por metais que eram condutores relativamente ruins em temperatura ambiente. A queda na resistividade em T_c é brusca para metais puros, mas pode ocorrer ao longo de um intervalo de 1 a 2 K para as ligas. Para determinado supercondutor, a temperatura de transição é reduzida aumentando-se a densidade de corrente ou a intensidade do campo magnético. Até a década de 1980, a atenção era focalizada nos metais e ligas (especialmente sistemas à base de Nb), e T_c estava abaixo de 25 K. Na verdade, o desenvolvimento de materiais com T_c mais alta se-

Figura 15.14 Ilustração esquemática de um termopar. A diferença de potencial medida, V_{12}, é uma função da diferença de temperatura, $T_1 - T_2$. O fenômeno geral é chamado de efeito de *Seebeck*.

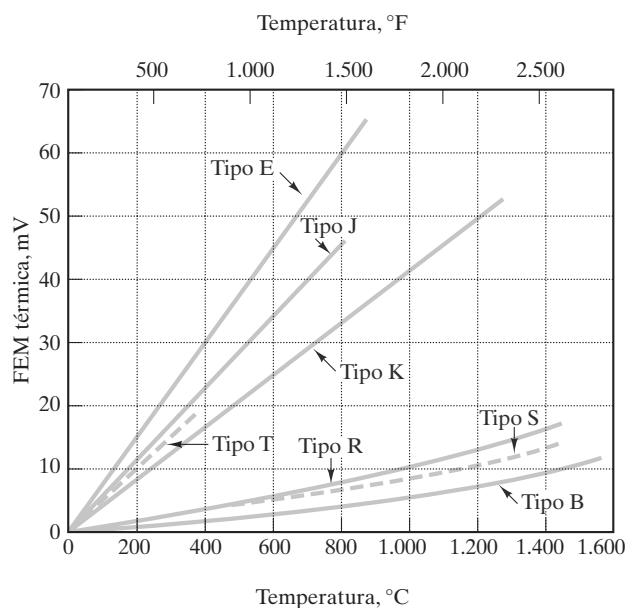



Figura 15.15 Gráfico da força eletromotriz em um termopar (= V_{12} na Figura 15.14) em função da temperatura para alguns termopares comuns, listados na Tabela 15.3. (De *Metals Handbook*, 9. ed., vol. 3, Ohio: American Society for Metals, 1980.)

Tabela 15.3 Sistemas comuns de termopar

Tipo	Nome comum	Elemento positivo[a]	Elemento negativo[a]	Ambiente(s) de operação recomendado(s)	Temp. de operação máxima (° C)
B	Platina-ródio/ platina-ródio	70 Pt–30 Rh	94 Pt–6 Rh	Oxidante Vácuo Inerte	1.700
E	Cromel/ constantan	90 Ni–9 Cr	44 Ni–55 Cu	Oxidante	870
J	Ferro/ constantan	Fe	44 Ni–55 Cu	Oxidante Redutor	760
K	Cromel/alumel	90 Ni–9 Cr	94 Ni–Al, Mn, Fe, Si, Co	Oxidante	1.260
R	Platina/ platina-ródio	87 Pt–13 Rh	Pt	Oxidante Inerte	1.480
S	Platina/ platina-ródio	90 Pt–10 Rh	Pt	Oxidante Inerte	1.480
T	Cobre/ constantan	Cu	44 Ni–55 Cu	Oxidante Redutor	370

Fonte: Dados de *Metals Handbook*, 9. ed., vol. 3, Ohio: American Society for Metals, 1980.
[a] Composições das liga expressas como porcentagens em peso.

guiram uma linha quase reta em uma escala de tempo de 4,12 K em 1911 (para o Hg) até 23,3 K em 1965 (para o Nb_3Ge). Conforme ilustra a Figura 15.17, um salto dramático na T_c foi iniciado em 1986 com a descoberta de uma cerâmica $(La, Ba)_2CuO_4$ que exibia supercondutividade a 35 K. Em 1987, descobriu-se que o $YBa_2Cu_3O_7$ possuía uma T_c de 95 K, um marco importante porque o material é supercondutor a uma temperatura bem acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K), um nível criogênico relativamente econômico. Por volta de 1988, uma cerâmica de Tl–Ba–Ca–Cu–O exibiu uma T_c de 127 K. Apesar da atividade de pesquisa intensa envolvendo uma grande variedade de compostos cerâmicos, o recorde de T_c de 127 K não foi quebrado por 5 anos quando, em 1993, a substituição do Tl por Hg produziu uma T_c de 133 K. Sob pressões extremamente altas (por exemplo, 235.000 atm), a T_c desse material pode ser aumentada para até 150 K. A impraticabilidade dessa pressão e a toxicidade do Tl e do Hg contribuem para o $YBa_2Cu_3O_7$ continuar a ser o mais estudado dos materiais com alta T_c. Um trabalho considerável continua a ser feito no sentido de aumentar gradualmente a T_c, com alguma esperança de que ocorra outra descoberta para acelerar a técnica para um objetivo final de um supercondutor em temperatura ambiente.

A resistividade de um supercondutor cerâmico de $YBa_2Cu_3O_7$ é mostrado na Figura 15.18. Estendendo a característica dos supercondutores metálicos descritos anteriormente, observamos que a queda na resistividade ocorre ao longo de um intervalo de temperatura mais largo (≈5 K) para esse material com uma T_c relativamente alta. Além disso, como os metais pouco condutores exibem supercondutividade, os óxidos cerâmicos ainda menos condutores são capazes de exibir supercondutividade a temperaturas ainda mais altas.

A célula unitária de $YBa_2Cu_3O_7$ é mostrada na Figura 15.19. Esse material constantemente é chamado de **supercondutor 1-2-3**, por causa dos três subscritos dos íons de metal. Embora a estrutura desse supercondutor pareça ser relativamente complexa, ela é bastante semelhante à estrutura da perovskita da Figura 3.14. Na perovskita simples, existe uma razão de dois íons de metal para três íons de oxigênio. A composição química do supercondutor 1-2-3 possui seis íons de metal para somente sete íons de oxigênio, uma deficiência de dois íons de oxigênio acomodados pela leve distorção no arranjo da perovskita. Na verdade, a célula unitária da Figura 15.19 pode ser imaginada como sendo equivalente a três células unitárias da perovskita, com um íon Ba^{2+} centrado nas células superior e inferior, e um Y^{3+} centrado na célula do meio. Os limites entre as subcélulas tipo perovskita são camadas distorcidas de íons de cobre e oxigênio. Uma análise cuidadosa do equilíbrio de cargas entre os cátions e ânions na célula unitária da Figura 15.19 indica que, para preservar a neutralidade da carga, um dos três íons de cobre precisa ter a valência incomum de 3+, enquanto os outros dois têm a valência comum de 2+. A célula unitária é ortorrômbica. Um material quimicamente equivalente com uma célula unitária tetraédrica não é supercondutor. Embora a estrutura da Figura 15.19 esteja entre as mais complexas consideradas neste texto, ela ainda é ligeiramente idealizada. O supercondutor 1-2-3, na verdade, é ligeiramente não-estequiométrico, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, com o valor de $x \approx 0,1$.

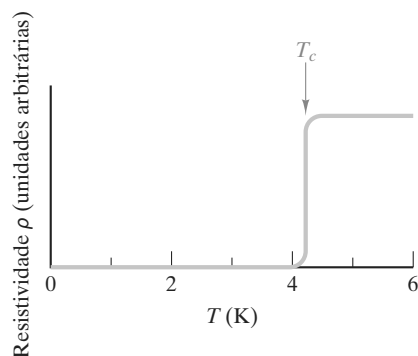



Figura 15.16 A resistividade do mercúrio cai abruptamente para zero em uma temperatura crítica, T_c (= 4,12 K). Abaixo de T_c, o mercúrio é um supercondutor.

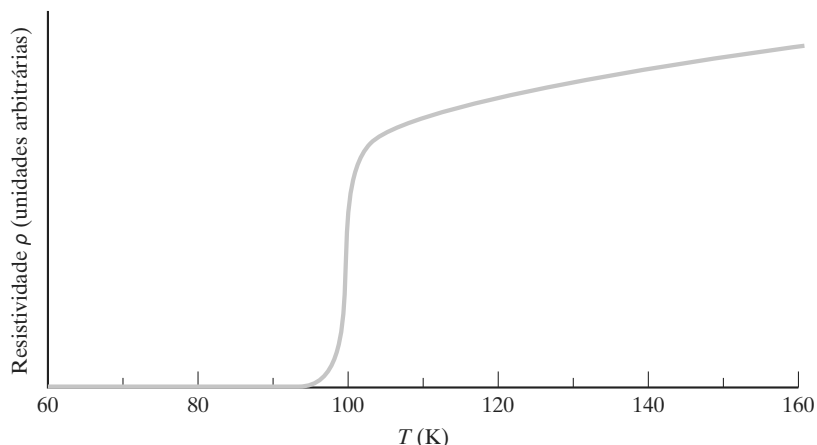



Figura 15.18 A resistividade do $YBa_2Cu_3O_7$ em função da temperatura, indicando uma $T_c \approx 95$ K.

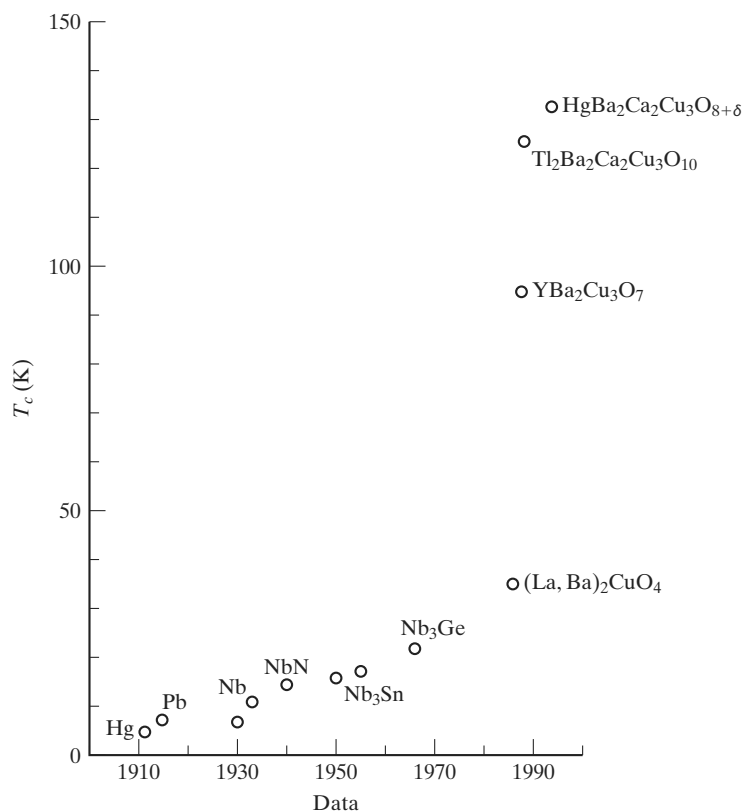



Figura 15.17 O valor mais alto de T_c aumentou continuamente com o tempo até o desenvolvimento dos supercondutores de óxidos cerâmicos em 1986.

Figura 15.19 Célula unitária do $YBa_2Cu_3O_7$. Ela é aproximadamente equivalente a três células unitárias distorcidas de perovskita do tipo mostrado na Figura 3.14.

Tem havido um progresso substancial na modelagem teórica da supercondutividade. Ironicamente, vibrações de rede, que são a fonte da resistividade para condutores normais, são a base da supercondutividade nos metais. Em temperaturas suficientemente baixas, ocorre um efeito de ordenamento entre os átomos da rede e os elétrons. Especificamente, o efeito de ordenamento é um sincronismo entre vibrações de átomos da rede e o movimento ondulatório dos elétrons de condução (associados aos pares com spins opostos). Esse movimento cooperativo resulta na perda completa de resistividade. A natureza delicada do ordenamento rede–elétrons é responsável pelos valores tradicionalmente baixos de T_c nos metais. Embora a supercondutividade em supercondutores de alta T_c também envolva elétrons em pares, a natureza do mecanismo de condução não é totalmente entendida. Especificamente, o emparelhamento de elétrons não parece resultar do mesmo tipo de sincronismo com as vibrações da rede. O que tem se tornado aparente é

que os planos de cobre–oxigênio na Figura 15.19 são os percursos para a supercorrente. No supercondutor 1-2-3, essa corrente é transportada por buracos. Outros óxidos cerâmicos foram desenvolvidos, nos quais a corrente é transportada por elétrons, e não por buracos.

Seja a corrente transportada por elétrons ou por buracos, a promessa de supercondutores produzidos pelo aumento dramático na T_c encontrou um obstáculo na forma de outro parâmetro importante do material, a saber, a **densidade de corrente crítica**, que é definida como o fluxo de corrente no qual o material deixa de ser supercondutor. Os supercondutores metálicos usados em aplicações como ímãs em grandes aceleradores de partículas possuem densidades de corrente críticas da ordem de 10^{10} A/m^2. Essas magnitudes têm sido produzidas em filmes finos de supercondutores cerâmicos, mas amostras espessas apresentam valores de aproximadamente um centésimo disso. Ironicamente, a limitação na densidade de corrente se torna mais severa para valores maiores de T_c. O problema é causado pela penetração de campo magnético no material, criando uma resistência efetiva por causa da interação entre a corrente e as linhas de fluxo magnético móveis. Esse problema não existe nos supercondutores metálicos, pois as linhas de fluxo magnético não são móveis nessas temperaturas mais baixas. No importante intervalo de temperatura acima de 77 K, esse efeito se torna significativo e é cada vez mais importante com o aumento da temperatura. O resultado parece ser pouco vantajoso para valores de T_c muito maiores que os encontrados no material 1-2-3 e, mesmo nesse caso, a imobilização das linhas de fluxo magnético pode exigir uma configuração de filme fino ou alguma forma especial de controle microestrutural.

Se a limitação da densidade crítica pode ser considerada um desafio para a ciência de materiais, o desafio da engenharia de materiais surge da necessidade de se fabricar esses compostos cerâmicos relativamente complexos e inerentemente frágeis com formas utilizáveis. As questões levantadas na Seção 6.1, na discussão da natureza das cerâmicas como materiais estruturais, também tem um papel importante aqui. Assim como a limitação da densidade de corrente, os desafios no processamento de materiais estão dirigindo os esforços na comercialização de supercondutores com alta T_c para aplicações de dispositivos com filmes finos e na produção de fios de pequenos diâmetros para aplicações como cabos e solenóides. A produção de fios geralmente envolve a adição de prata metálica a partículas de supercondutores 1-2-3. O compósito resultante possui desempenho mecânico adequado sem um sacrifício significativo das propriedades supercondutoras.

O incentivo para se desenvolver supercondutores em grande escala para transmissão de energia é substancial. Substituir linhas de cobre resfriadas a óleo por linhas supercondutoras resfriadas com nitrogênio líquido poderia impulsionar a capacidade de transmissão elétrica por um fator de até cinco vezes, com benefícios óbvios para a economia e para o meio ambiente. Protótipos de fitas supercondutoras com até 100 m de comprimento estão sendo produzidas para esse fim.

Nesse meio tempo, uma das aplicações mais promissoras dos supercondutores é o uso de filmes finos como filtros para estações de telefonia celular. Em comparação com a tecnologia convencional de cobre metálico, os filtros supercondutores podem melhorar a faixa das estações, reduzir interferências entre canais e diminuir o número de ligações perdidas. Outras aplicações dos supercondutores, tanto metálicos quanto cerâmicos, normalmente estão associadas a seu comportamento magnético e serão discutidas com mais detalhes nas seções 18.4 e 18.5.

Se os supercondutores com alta T_c criarão ou não uma revolução tecnológica da mesma grandeza da fornecida pelos semicondutores, o grande salto no desenvolvimento da nova família de materiais de alta T_c no final dos anos 80 continua sendo um dos desenvolvimentos mais incríveis na engenharia e ciência dos materiais desde o desenvolvimento do transistor.

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.7

Calcule a condutividade do ouro a 200° C.

SOLUÇÃO

Pela Equação 15.9 e Tabela 15.2,

$$\rho = \rho_{rt}[1 + \alpha(T - T_{rt})]$$
$$= (24{,}4 \times 10^{-9}\,\Omega \cdot m)[1 + 0{,}0034°\,C^{-1}(200 - 20)°\,C]$$
$$= 39{,}3 \times 10^{-9}\,\Omega \cdot m.$$

Pela Equação 15.3,

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$
$$= \frac{1}{39{,}3 \times 10^{-9}\,\Omega \cdot m}$$
$$= 25{,}4 \times 10^{6}\,\Omega^{-1} \cdot m^{-1}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.8

Estime a resistividade de uma liga de cobre – 0,1% p silício a 100° C.

SOLUÇÃO

Supondo que os efeitos da temperatura e composição sejam independentes e que o coeficiente de

temperatura da resistividade do cobre puro seja uma boa aproximação para o da liga Cu–0,1% p Si, podemos escrever

$$\rho_{100°\text{ C, Cu–0,1 Si}} = \rho_{20°\text{ C, Cu–0,1 Si}}[1 + \alpha(T - T_{rt})].$$

Pela Figura 15.12,

$$\rho_{20°\text{ C, Cu–0,1 Si}} \simeq 23{,}6 \times 10^{-9}\,\Omega \cdot \text{m}.$$

Então,

$$\rho_{100°\text{ C, Cu–0,1 Si}} = (23{,}6 \times 10^{-9}\,\Omega \cdot \text{m})[1 + 0{,}00393°\text{ C}^{-1}(100 - 20)°\text{ C}]$$

$$= 31{,}0 \times 10^{-9}\,\Omega \cdot \text{m}.$$

Nota: A suposição de que o coeficiente de temperatura da resistividade para a liga era igual à do metal puro geralmente é válida apenas para pequenas adições de elementos de liga.

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.9

Um termopar de cromel/constantan é usado para monitorar a temperatura de um forno para tratamento térmico. O sinal de saída com relação a um banho de gelo–água é de 60 mV.

(a) Qual é a temperatura do forno?

(b) Qual seria o sinal relativo a um banho de gelo–água para um termopar de cromel/alumel?

SOLUÇÃO

(a) A Tabela 15.3 mostra que o termopar cromel/constantan é do 'tipo E'. A Figura 15.15 mostra que o termopar tipo E tem uma diferença de potencial de 60 mV a 800° C.

(b) A Tabela 15.3 mostra que o termopar cromel/alumel é do 'tipo K'. A Figura 15.15 mostra que o termopar tipo K a 800° C apresenta uma diferença de potencial de 33 mV.

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.10

Um supercondutor de $YBa_2Cu_3O_7$ é fabricado em uma faixa de filme fino com dimensões de 1 μm de espessura × 1 mm de largura × 10 mm de comprimento. A 77 K, a supercondutividade é perdida quando a corrente ao longo do comprimento atinge um valor de 17 A. Qual é a densidade de corrente crítica para essa configuração de filme fino?

SOLUÇÃO

A corrente por área transversal é

$$\text{densidade de corrente crítica} = \frac{17\text{ A}}{(1 \times 10^{-6}\text{ m})(1 \times 10^{-3}\text{ m})}$$

$$= 1{,}7 \times 10^{10}\text{ A/m}^2.$$

PROBLEMA PRÁTICO 15.7

Calcule a condutividade a 200° C de **(a)** cobre (padrão recozido) e **(b)** tungstênio. (Veja o Exemplo de Problema 15.7.)

PROBLEMA PRÁTICO 15.8

Estime a resistividade de uma liga de cobre – 0,06% p fósforo a 200° C. (Veja o Exemplo de Problema 15.8.)

PROBLEMA PRÁTICO 15.9

No Exemplo de Problema 15.9, achamos a tensão em um termopar tipo K a 800° C. Qual seria a diferença de potencial em um termopar Pt/90 Pt–10 Rh?

PROBLEMA PRÁTICO 15.10

Quando o supercondutor 1-2-3 do Exemplo de Problema 15.10 é fabricado como um corpo-de-prova com dimensões de 5 mm × 5 mm × 20 mm, a corrente ao longo do comprimento em que a supercondutividade é perdida é $3{,}25 \times 10^3$ A. Qual é a densidade de corrente crítica para essa configuração?

15.4 Isolantes

Isolantes são materiais com baixa condutividade. A Tabela 15.1 fornece magnitudes para a condutividade de isolantes típicos, de aproximadamente 10^{-10} para 10^{-16} $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Essa queda na condutividade de aproximadamente 20 ordens de grandeza (em comparação com os metais típicos) é o resultado dos espaçamentos entre as bandas de energia maiores que 2 eV (em comparação com zero para os metais). É importante observar que esses materiais com baixa condutividade são uma parte importante da indústria eletrônica. Por exemplo, aproximadamente 80% do mercado de cerâmica industrial no mundo pertence a essa categoria, com as cerâmicas estruturais apresentadas no Capítulo 12 representando apenas os 20% restantes. Como veremos na Seção 18.5, o uso industrial dominante das cerâmicas eletrônicas inclui suas aplicações baseadas no comportamento magnético intimamente associado.

Não é simples reescrever a Equação 15.6 para produzir uma equação de condutividade específica para isolantes, comparável à Equação 15.8 para os metais. Nitidamente, a densidade de elétrons, n_e, é extremamente pequena, devido ao grande espaçamento entre as bandas. Em muitos casos, o pequeno grau de condutividade nos isolantes não é o resultado da promoção térmica dos elétrons através da separação entre as bandas. Em vez disso, a pequena condutividade pode ser devida a elétrons associados a impurezas no

material. Ela também pode resultar da condução iônica (por exemplo, Na^+ no NaCl). Portanto, a forma específica da Equação 15.6 depende dos portadores de carga específicos que estão envolvidos.

A Figura 15.20 mostra o acúmulo de cargas em uma aplicação típica usando um isolante, ou **dielétrico**, um **capacitor** de placas paralelas.* Na escala atômica, o acúmulo de cargas corresponde ao alinhamento dos dipolos elétricos no interior do dielétrico. Esse conceito é explorado com detalhes em conjunto com a discussão sobre os materiais ferroelétricos e piezoelétricos. Uma **densidade de carga**, D (em C/m^2), é produzida e é diretamente proporcional à intensidade do campo elétrico, E (em V/m),

$$D = \epsilon E \tag{15.11}$$

onde a constante de proporcionalidade, ϵ, é chamada de **permissividade elétrica** do dielétrico e possui unidades de C/(V · m). Quando há vácuo entre as placas na Figura 15.20, a densidade de carga é

$$D = \epsilon_0 E \tag{15.12}$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, que tem um valor de $8{,}854 \times 10^{-12}$ C/(V· m). Para um dielétrico genérico, a Equação 15.11 pode ser reescrita como

$$D = \epsilon_0 \kappa E \tag{15.13}$$

onde κ é uma constante adimensional característica do material, chamada de permissividade relativa, constante dielétrica relativa ou, mais comumente, **constante dielétrica**. Ela representa o fator pelo qual a capacitância do sistema na Figura 15.20 é aumentada inserindo-se o dielétrico onde anteriormente existia vácuo. Para determinado dielétrico, existe uma diferença de potencial-limite, chamada de **rigidez dielétrica**, em que ocorre um fluxo (ou rompimento) de corrente apreciável e o dielétrico falha. A Tabela 15.4 fornece valores representativos da constante dielétrica e da rigidez dielétrica de vários isolantes.

FERROELÉTRICOS

Agora, voltamos nossa atenção para os isolantes que possuem algumas propriedades elétricas ímpares e úteis. Para essa discussão, vamos nos concentrar em um material cerâmico representativo, o titanato de bário ($BaTiO_3$). A estrutura cristalina é do tipo da perovskita, mostrada (para o $CaTiO_3$) na Figura 3.14. Para o $BaTiO_3$, a estrutura cúbica mostrada em tal figura é encontrada acima dos 120° C. Sob resfriamento logo abaixo de 120° C, o $BaTiO_3$ sofre uma transformação de fase para uma modificação tetragonal (Figura 15.21). A temperatura de transformação (120° C) é chamada de temperatura crítica, T_c, um termo comparativo ao usado em supercondutividade. O $BaTiO_3$ é considerado **ferroelétrico** abaixo de T_c (ou seja, ele pode sofrer polarização espontânea). Para entender o significado dessa condição, temos de observar que a estrutura tetragonal em temperatura ambiente do $BaTiO_3$ (Figura 15.21b) é assimétrica. Como resultado, o centro global da carga positiva da distribuição de cátions dentro da célula unitária é separado do centro global da carga negativa da distribuição de ânions. Essa estrutura é equivalente ao dipolo elétrico permanente na célula unitária tetragonal do $BaTiO_3$ (Figura 15.22). A Figura 15.23 mostra que, ao contrário de um material cúbico, a estrutura de dipolo da célula

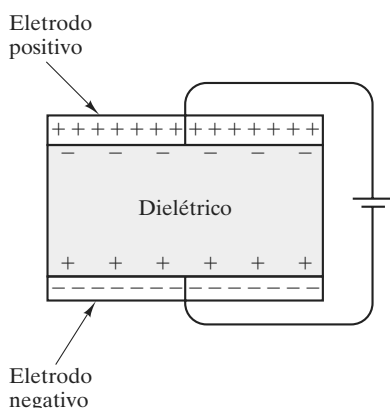



Figura 15.20 Um capacitor de placas paralelas envolve um isolante, ou dielétrico, entre dois eletrodos metálicos. O acúmulo de uma densidade de carga na superfície do capacitor está relacionado à constante dielétrica do material, conforme indicada pela Equação 15.13.

Tabela 15.4 Constante dielétrica e rigidez dielétrica de alguns isolantes

Material	**Constante dielétrica,**[a] κ	**Rigidez dielétrica (kV/mm)**
Al_2O_3 (99,9%)	10,1	9,1[b]
Al_2O_3 (99,5%)	9,8	9,5[b]
BeO (99,5%)	6,7	10,2[b]
Cordierita	4,1–5,3	2,4–7,9[b]
Náilon 66 - reforçado com 33% de fibras de vidro (seco como moldado)	3,7	20,5
Náilon 66 - reforçado com 33% de fibras de vidro (50% de umidade relativa)	7,8	17,3
Acetal (50% de umidade relativa)	3,7	19,7
Poliéster	3,6	21,7

Fonte: Dados de *Ceramic Source '86*, Ohio: American Ceramic Society, 1985 e *Design Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.
[a] A 10^3 Hz.
[b] Valores quadráticos médios (RMS) a 60 Hz.

* Rigorosamente, a carga líquida em um capacitor é sempre nula, pois, para cada carga positiva em uma placa existe uma carga negativa na placa oposta. Embora não usual, seria mais correto dizer que o capacitor acumula energia e não carga elétrica.

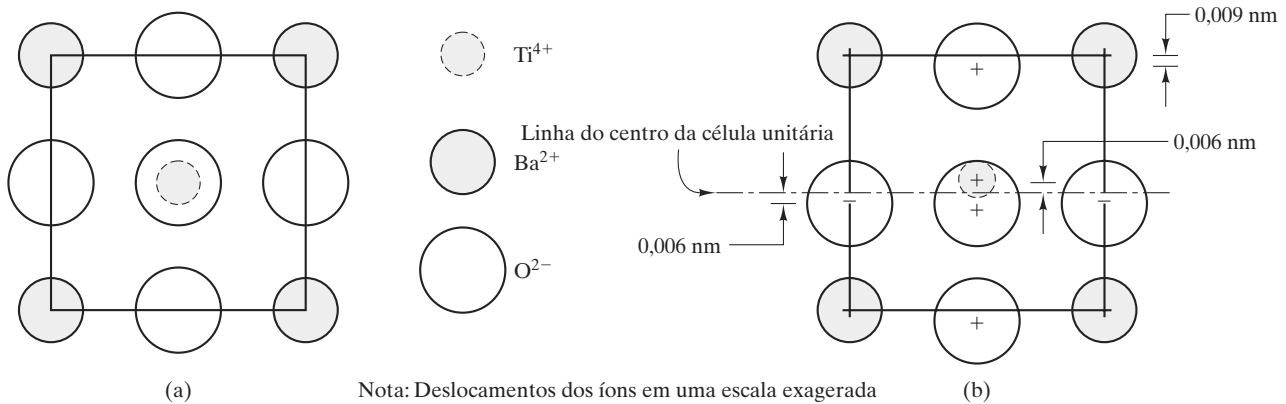



Figura 15.21 (a) Vista frontal da estrutura cúbica do $BaTiO_3$. Essa estrutura pode ser comparada com a estrutura mostrada na Figura 3.14. (b) Abaixo de 120° C, ocorre uma mudança tetragonal da estrutura. O resultado líquido é um deslocamento para cima dos cátions e um deslocamento para baixo dos ânions.

unitária tetragonal permite uma grande polarização do material em resposta a um campo elétrico aplicado, o que é mostrado como um efeito microestrutural, além de cristalográfico.

O material ferroelétrico pode ter polarização nula na ausência de campo aplicado devido a uma orientação aleatória de **domínios** microscópicos, regiões onde os eixos *c* de células unitárias adjacentes possuem uma direção comum. Sob um campo aplicado, as orientações de dipolo da célula unitária aproximadamente paralelas à direção do campo aplicado são favorecidas. Nesse caso, domínios com tais orientações 'crescem' à custa de outros, menos favoravelmente orientados. O mecanismo específico de movimento das paredes dos domínios é simplesmente o pequeno deslocamento das posições dos íons dentro das células unitárias, resultando na mudança de orientação líquida do eixo tetragonal *c*. Esse movimento das paredes dos domínios resulta em uma **polarização espontânea**. Por outro lado, o material com célula unitária simétrica é **paraelétrico** e apenas uma pequena polarização é possível, uma vez que o campo elétrico aplicado produz um pequeno dipolo induzido (cátions ligeiramente atraídos para o eletrodo negativo, e ânions atraídos para o eletrodo positivo).

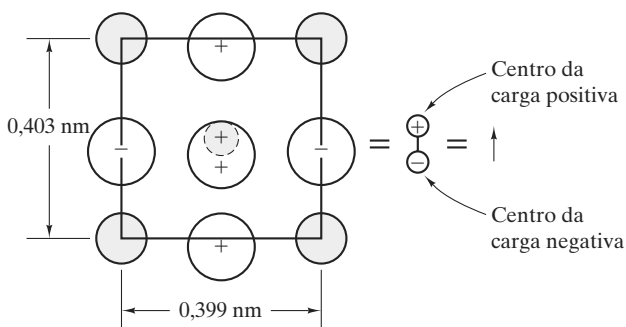



Figura 15.22 A célula unitária tetragonal mostrada na Figura 15.21b é equivalente a um dipolo elétrico (com magnitude igual à carga vezes a distância de separação).

A Figura 15.24 resume o **ciclo de histerese** que ocorre quando o campo elétrico é repetidamente variado (ou seja, uma corrente alternada é aplicada). Claramente, o gráfico da polarização em função do campo não se repete. Diversos parâmetros-chave quantificam o ciclo de histerese. A **polarização de saturação**, P_s, é a polarização ocasionada pelo crescimento máximo dos domínios. Observe que P_s é extrapolado para o campo nulo ($E = 0$) para corrigir a polarização induzida não devida à reorientação dos domínios. A **polarização remanescente**, P_r, é a que permanece após a remoção do campo real. Como pode ser visto na Figura 15.24, a redução de E até zero não leva a estrutura de domínios de volta a volumes iguais de polarizações opostas. É necessário reverter o campo para um nível E_c (o **campo coercivo**)

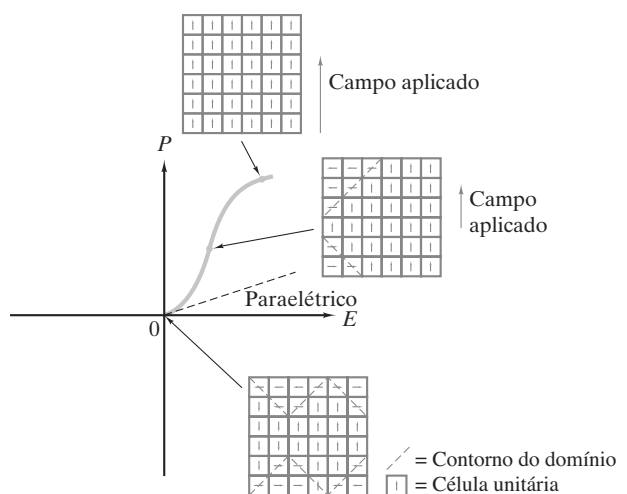



Figura 15.23 Em um gráfico da polarização (P) em função da intensidade do campo elétrico aplicado (E), um material paraelétrico exibe apenas um modesto nível de polarização com campos aplicados. Em contraste, um material ferroelétrico exibe polarização espontânea onde domínios de células unitárias orientadas de modo semelhante crescem sob campos crescentes de orientação semelhante.

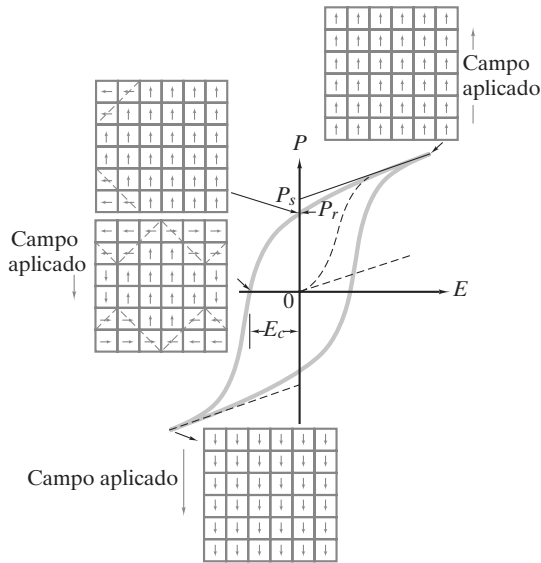



Figura 15.24 Um ciclo de histerese ferroelétrico é o resultado de um campo elétrico alternado. Uma linha tracejada indica a polarização espontânea inicial ilustrada na Figura 15.23. A polarização de saturação (P_s) é o resultado do crescimento máximo dos domínios (extrapolado até o campo nulo). Sob a remoção do campo, alguma polarização remanescente (P_r) permanece. Um campo coercivo (E_c) é exigido para alcançar a polarização nula (volumes iguais de domínios opostos).

para conseguir esse resultado. É o ciclo de histerese característico que dá nome à ferroeletricidade. *Ferro-*, naturalmente, é um prefixo associado a materiais que contém ferro. Mas a natureza da curva *P-E* na Figura 15.24 é nitidamente semelhante aos gráficos de indução (*B*) - campo magnético (*H*) para materiais ferromagnéticos (por exemplo, a Figura 18.5). Os materiais ferromagnéticos geralmente contêm ferro. Os ferroelétricos recebem este nome pela semelhança entre os ciclos de histerese e raramente contêm ferro como constituinte significativo.

PIEZOELÉTRICOS

Embora a ferroeletricidade seja um fenômeno intrigante, ela não tem a importância prática que os materiais ferromagnéticos exibem (em áreas como o armazenamento magnético de informações). As aplicações mais comuns dos materiais ferroelétricos vêm de um fenômeno bastante relacionado, a **piezoeletricidade**. O prefixo *piezo-* vem da palavra grega que significa pressão. Materiais piezoelétricos geram uma resposta elétrica à aplicação de uma pressão mecânica. Reciprocamente, sinais elétricos podem torná-los geradores de pressão. Essa capacidade de converter energia elétrica em mecânica, e vice-versa, é um bom exemplo de **transdutor**, que, de modo geral, é um dispositivo para converter uma forma de energia em outra. A Figura 15.25 ilustra as funções de um transdutor piezoelétrico. A Figura 15.25a mostra especificamente o **efeito piezoelétrico**, onde a aplicação de uma tensão produz uma diferença de potencial elétrico mensurável através do material piezoelétrico. A Figura 15.25b ilustra o **efeito piezoelétrico reverso**, no qual uma diferença de potencial aplicada muda a magnitude da polarização no material piezoelétrico e, conseqüentemente, sua espessura. Restringindo a mudança de espessura (por exemplo, pressionando o piezoelétrico contra um bloco de material sólido), a diferença de potencial aplicada produz uma tensão mecânica. Fica aparente, pela Figura 15.25, que o funcionamento de um transdutor piezoelétrico depende de uma orientação comum da polarização das células unitárias adjacentes. Uma maneira simples de garantir essa orientação é usar um transdutor monocristalino. O quartzo monocristalino (SiO_2) é um exemplo comum e foi bastante usado logo depois da Segunda Guerra Mundial. O $BaTiO_3$ tem um **coeficiente de acoplamento piezoelétrico**, *k* (= fração da energia mecânica convertida em energia elétrica), mais alto que o SiO_2. O *k* para o $BaTiO_3$ é de, aproximadamente, 0,5, em comparação com 0,1 para o quartzo. Contudo, o $BaTiO_3$ não pode ser manufaturado convenientemente na forma de um monocristal. Para usar o $BaTiO_3$ como um transdutor piezoelétrico, o material é fabricado em uma configuração de pseudomonocristal. Nesse processo, as partículas de um pó fino de $BaTiO_3$ são alinhadas em uma única orientação cristalográfica por um campo elétrico intenso. O pó é subseqüentemente consolidado em um sólido denso por meio da sinterização. O material policristalino resultante, com uma orientação cristalina única, é considerado **eletricamente polarizado.** Durante a década de 1950, essa tecnologia permitiu que o $BaTiO_3$ se tornasse o material transdutor piezoelétrico predominante. Embora o $BaTiO_3$ ainda seja bastante utilizado, uma solução sólida de $PbTiO_3$ e $PbZrO_3$

Figura 15.25 Usando ilustrações esquemáticas de transdutores piezoelétricos, vemos que (a) as dimensões das células unitárias em um cristal piezoelétrico são alteradas por uma tensão aplicada, alterando, assim, seus dipolos elétricos. O resultado é uma diferença de potencial elétrico mensurável, que é o efeito piezoelétrico. (b) Reciprocamente, uma diferença de potencial aplicada altera os dipolos e, com isso, produz uma mudança dimensional mensurável, que é o efeito piezoelétrico reverso.

[$Pb(Ti,Zr)O_3$ ou **PZT**] tem sido mais comum desde a década de 1960. Um dos principais motivos para a mudança é uma temperatura crítica, T_c, substancialmente mais alta. Conforme já observamos, a T_c para o $BaTiO_3$ é de 120° C. Para diversas soluções de $PbTiO_3/PbZrO_3$, é possível ter valores de T_c superiores a 200° C.

Finalmente, a Figura 15.26 mostra um desenho típico de um transdutor piezoelétrico usado como um transmissor e/ou receptor ultrassônico. Nessa aplicação comum, os sinais elétricos (oscilações de potencial) na faixa de megahertz produzem ou são sensíveis a ondas ultrassônicas dessa freqüência.

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.11

Podemos quantificar a natureza da polarização no $BaTiO_3$ como uso do conceito de um *momento de dipolo*, definido como o produto da carga, Q, pela distância de separação, d. Calcule o momento de dipolo total para

(a) a célula unitária tetragonal do $BaTiO_3$ e
(b) a célula unitária cúbica do $BaTiO_3$.

SOLUÇÃO

(a) Usando a Figura 15.21b, podemos calcular a soma de todos os momentos de dipolo relativos ao plano intermediário da célula unitária (indicado pela linha central na figura). Um modo simples de calcular o ΣQd seria calcular o produto Qd para cada íon ou fração dele em relação ao plano intermediário e somar. Entretanto, podemos simplificar as coisas observando que a natureza desse somatório terá um valor líquido associado aos deslocamentos relativos dos íons. Por exemplo, os íons Ba^{2+} não precisam ser considerados pois estão posicionados simetricamente dentro da célula unitária. O íon Ti^{4+} é deslocado para cima 0,006 nm, gerando

$$\text{momento } Ti^{4+} = (+4q)(+0{,}006 \text{ nm}).$$

O valor de q foi definido no Capítulo 2 como a carga unitária (= $1{,}6 \times 10^{-19}$ C), gerando

$$\text{momento } Ti^{4+} = (1 \text{ íon})(+4 \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ C/íon})(+6 \times 10^{-3} \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm}) = +3{,}84 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}.$$

A inspeção da célula unitária da perovskita na Figura 3.14 nos ajuda a visualizar que dois terços dos íons O^{2-} no $BaTiO_3$ estão associados às posições no plano intermediário, gerando (para um deslocamento para baixo de 0,006 nm)

$$\text{momento } O^{2-} \text{ (plano intermediário)} = (2 \text{ íons})(-2 \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ C/íon})(-6 \times 10^{-3} \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm}) = +3{,}84 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}.$$

O íon de O^{2-} restante está associado à posição da face basal deslocada para baixo de 0,009 nm, gerando

$$\text{momento } O^{2-} \text{ (base)} = (1 \text{ íon})(-2 \times 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ C/íon})(-9 \times 10^{-3} \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm}) = +2{,}88 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}.$$

Portanto,

$$\Sigma Qd = (3{,}84 + 3{,}84 + 2{,}88) \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 10{,}56 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}.$$

(b) Para o $BaTiO_3$ cúbico (Figura 15.21a), não existem deslocamentos líquidos e, por definição,

$$\Sigma Qd = 0.$$

Figura 15.26 Uma aplicação comum dos materiais piezoelétricos é em transdutores ultrassônicos. Neste corte transversal, o cristal piezoelétrico (ou 'elemento') é encapsulado por um invólucro conveniente. A restrição do material do suporte faz com que o efeito piezoelétrico reverso (Figura 15.25b) gere uma pressão quando a placa é pressionada contra um material sólido a ser inspecionado. Quando o transdutor é operado dessa forma (como um transmissor ultrassônico), um sinal elétrico AC (normalmente, na faixa de megahertz) produz um sinal ultrassônico (onda elástica) de mesma freqüência. Quando o transdutor é operado como um receptor ultrassônico, o efeito piezoelétrico (Figura 15.25a) é empregado. Nesse caso, a onda elástica de alta freqüência que atinge a placa gera uma diferença de potencial oscilante, com a mesma freqüência. (De *Metals Handbook*, 8. ed., vol. 11, Ohio: American Society for Metals, 1976.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.12

A polarização para um ferroelétrico é definida como a densidade dos momentos de dipolo. Calcule a polarização para o $BaTiO_3$ tetragonal.

SOLUÇÃO

Usando os resultados do Exemplo de Problema 15.11a e a geometria da célula unitária da Figura 15.22, obtemos

$$P = \frac{\sum Qd}{V}$$

$$= \frac{10,56 \times 1^{-30}\,\mathrm{C \cdot m}}{(0.403 \times 10^{-9}\,\mathrm{m})(0,399 \times 10^{-9}\,\mathrm{m})^2}$$

$$= 0,165\,\mathrm{C/m^2}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 15.11

Usando o resultado do Exemplo de Problema 15.11, calcule o momento de dipolo total para um disco de 2 mm de espessura × 2 cm de diâmetro de $BaTiO_3$, a ser usado como transdutor ultrassônico.

PROBLEMA PRÁTICO 15.12

A polarização inerente da célula unitária do $BaTiO_3$ é calculada no Exemplo de Problema 15.12. Sob um campo elétrico aplicado, a polarização da célula unitária é aumentada para 0,180 C/m². Calcule a geometria da célula unitária sob essa condição e use esboços semelhantes aos que mostramos nas Figuras 15.21b e 15.22 para ilustrar seus resultados.

15.5 Semicondutores

Semicondutores são materiais com condutividades intermediárias entre as dos condutores e as dos isolantes. As magnitudes da condutividade nos semicondutores da Tabela 15.1 estão no intervalo entre 10^{-4} e $10^{+4}\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Esse intervalo intermediário corresponde aos espaçamentos entre as bandas menores que 2 eV. Como vemos na Figura 15.9, elétrons de condução e buracos são portadores de carga em um semicondutor simples. Para o exemplo do silício puro da Figura 15.9, o número de elétrons de condução é igual ao número de buracos. Os semicondutores puros e elementares desse tipo são chamados de *semicondutores intrínsecos*. Esse é o único caso que veremos neste capítulo. No Capítulo 17, o papel importante das impurezas na tecnologia dos semicondutores será demonstrado em nossa discussão sobre *semicondutores extrínsecos*, semicondutores com pequenas quantidades de impurezas, cuidadosamente controladas. Por enquanto, podemos transformar a expressão de condutividade geral (Equação 15.6) em uma forma específica para os semicondutores intrínsecos,

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \qquad (15.14)$$

onde n é a densidade dos elétrons de condução (= densidade dos buracos), q é a magnitude da carga do elétron (= magnitude da carga do buraco = $1,6 \times 10^{-19}$ C), μ_e é a mobilidade de um elétron de condução, e μ_h é a mobilidade de um buraco. A Tabela 15.5 fornece alguns valores representativos de μ_e e μ_h junto com E_g, o espaçamento entre as bandas de energia e a densidade de portadores à temperatura ambiente. A inspeção dos dados de mobilidade indica que μ_e é coerentemente maior que μ_h, às vezes muito maior. A condução por buracos na banda de valência é um conceito relativo. Na verdade, os buracos só existem em relação aos elétrons de valência; ou seja, um buraco é um elétron em que falta valência. O movimento de um buraco em determinada direção é simplesmente uma representação de que os elétrons de valência se moveram na direção oposta (Figura 15.27). O movimento cooperativo dos elétrons de valência (representado por μ_h) é um processo inerentemente mais lento que o movimento dos elétrons de condução (representado por μ_e).

Tabela 15.5 Propriedades de alguns semicondutores comuns à temperatura ambiente (300 K)

Material	Espaçamento entre as bandas de energia, E_g (eV)	Mobilidade dos elétrons, μ_e [m² /(V · s)]	Mobilidade dos buracos, μ_h[m² /(V · s)]	Densidade de portadores, n_e (= n_h) (m⁻³)
Si	1,107	0,140	0,038	14×10^{15}
Ge	0,66	0,364	0,190	23×10^{18}
CdS	2,59[a]	0,034	0,0018	—
GaAs	1,47	0,720	0,020	$1,4 \times 10^{12}$
InSb	0,17	8,00	0,045	$13,5 \times 10^{21}$

Fonte: Dados de C. A. Harper (ed.). *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, Nova York: Mc Graw-Hill Book Company, 1970.

[a] Esse valor está acima de nosso limite superior de 2 eV usado para definir um semicondutor. Esse limite é um tanto arbitrário. Além disso, a maioria dos dispositivos comerciais envolve níveis de impureza que mudam substancialmente a natureza do espaçamento entre as bandas (veja o Capítulo 17).

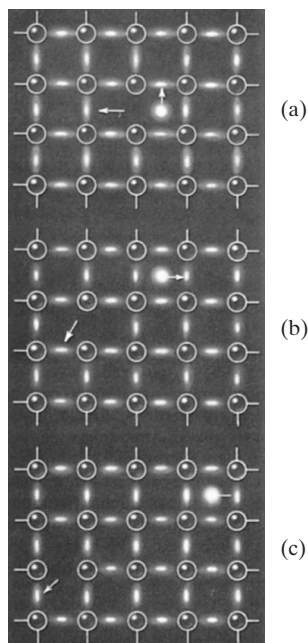



Figura 15.27 Criação e movimento de um elétron de condução e um buraco em um semicondutor. (a) Um elétron se afasta da ligação covalente, deixando um estado de ligação vago, ou um buraco. O elétron agora está livre para se mover em um campo elétrico. Em termos do modelo de bandas, o elétron passou da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. O elétron é mostrado se movendo para cima, e o buraco se move para a esquerda. (b) O elétron de condução agora se moverá para a direita, e o buraco se moverá para a esquerda. (c) Os movimentos de (b) foram completados; o buraco e o elétron continuam a se mover para fora. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structures and Properties of Materials*, vol. 4: *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.13

Calcule a fração de átomos de Si que fornecem um elétron de condução à temperatura ambiente.

SOLUÇÃO

Assim como no Exemplo de Problema 15.3, a densidade atômica pode ser calculada a partir dos dados no Apêndice 1:

$$\rho_{\text{Si}} = 2{,}33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ com uma massa atômica}$$
$$= 28{,}09 \text{ uma}$$

$$\rho = 2{,}33\text{g}\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \times \frac{1\text{g} \cdot \text{átomo}}{28{,}09\text{g}}$$
$$\times\ 6{,}023 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{g} \cdot \text{átomo}}$$
$$= 50{,}0 \times 10^{27} \text{átomos/m}^3$$

A Tabela 15.5 indica que

$$n_e = 14 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}.$$

Então, a fração de átomos que fornece elétrons de condução é

$$\text{fração} = \frac{14 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}}{50 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}} = 2{,}8 \times 10^{-13}.$$

Nota: Esse resultado pode ser comparado com a razão aproximada de 1:1 entre elétrons de condução e átomos no cobre (Exemplo de Problema 15.3).

PROBLEMA PRÁTICO 15.13

Usando os dados da Tabela 15.5, calcule **(a)** a condutividade total e **(b)** a resistividade do Si à temperatura ambiente. (Veja o Exemplo de Problema 15.13.)

15.6 Compósitos

Não existe magnitude em particular da característica de condutividade dos compósitos. Conforme discutimos no Capítulo 14, os compósitos são definidos em termos de combinações dos quatro tipos de materiais fundamentais. Um compósito de dois ou mais metais será um condutor. Um compósito de dois ou mais isolantes será um isolante. No entanto, um compósito que contém um metal e um isolante poderia ter uma característica de condutividade de qualquer extremo, ou algum valor intermediário, dependendo da distribuição geométrica das fases condutoras e não-condutoras. Descobrimos, na Seção 14.3, que muitas propriedades dos compósitos, incluindo a condutividade elétrica, são sensíveis à geometria (por exemplo, as equações 14.9 e 14.20).

EXEMPLO DE PROBLEMA 15.14

Calcule a condutividade elétrica paralela às fibras de reforço para um alumínio carregado com 50% vol de fibras de Al_2O_3.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 14.9 e os dados da Tabela 15.1 (com o valor intermediário para o Al_2O_3), temos

$$\sigma_c = v_m \sigma_m + v_f \sigma_f$$
$$= (0{,}5)(35{,}36 \times 10^6\, \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) + (0{,}5)(10^{-11}\, \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$$
$$= 17{,}68 \times 10^6\, \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 15.14

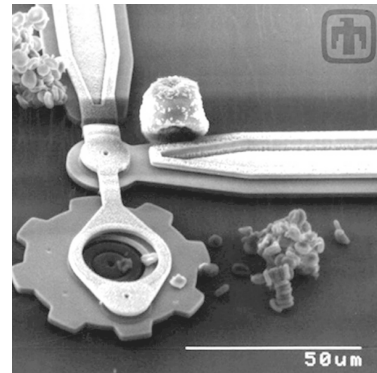
No Exemplo de Problema 15.14, calculamos a condutividade elétrica paralela às fibras de reforço de um compósito Al/Al_2O_3. Calcule a condutividade desse compósito perpendicular às fibras de reforço.

O MUNDO DOS MATERIAIS

Sistemas microeletromecânicos

As três últimas décadas costumam ser descritas como a *revolução do silício,* quando os circuitos integrados produzidos em pastilhas de silício se tornaram parte fundamental de nossas vidas diárias. Os semicondutores e circuitos integrados de silício foram apresentados no Capítulo 1. Descobrimos mais sobre semicondutores neste capítulo e examinaremos a manufatura do circuito integrado no Capítulo 17. Algumas pessoas estão sugerindo que a próxima etapa na revolução do silício será a produção de sistemas microeletromecânicos (MEMS). Essas *micromáquinas* que surgem da tecnologia eletrônica no estado sólido são imperceptíveis ao olho humano e podem ser fabricadas aos milhares com um custo de alguns centavos cada.

Enquanto o foco do desenvolvimento de circuito integrado durante as três últimas décadas foi o aumento exponencial no número de transistores em um determinado componente, os MEMS representam uma nova direção na qual a tecnologia do silício pode produzir *máquinas inteligentes* em escala micrométrica, que têm a capacidade de sentir, atuar e se comunicar. Muitos MEMS são fabricados a partir do silício policristalino (em vez do monocristalino), que possui boas propriedades mecânicas e é totalmente compatível com os modernos processos de fabricação de circuitos integrados.

Na tecnologia MEMS, os sistemas mecânicos complexos em um circuito estão sendo integrados com eletrônica de controle e comunicação embarcada. Esses microsistemas inteligentes sabem onde eles estão e o que está acontecendo ao seu redor. Um exemplo atual de aplicação dos MEMS é um acelerômetro usado na implantação de sistemas de air-bag de automóveis. Os MEMS se mostraram menores, mais leves, mais confiáveis e mais econômicos que os sistemas convencionais. As aplicações em potencial incluem sensores inerciais para sistemas de engenharia em grande escala e mecanismos de bloqueio para armas sofisticadas. Compostos cerâmicos estão sendo considerados substitutos para o silício na produção de MEMS para ambientes químicos exigentes e aplicações de alta velocidade, que requerem altas temperaturas de operação.

Unidade MEMS de redução de velocidade com múltiplas marchas. (Cortesia da Sandia National Laboratories, SUMMiT™ Technologies, www.mems.sandia.gov.)

15.7 Classificação elétrica dos materiais

Agora, estamos prontos para resumir o sistema de classificação implicado pelos dados da Tabela 15.1. A Figura 15.28 mostra esses dados ao longo de uma escala logarítmica. As quatro categorias de materiais fundamentais definidas pela ligação atômica no Capítulo 2 agora são classificadas com base em sua capacidade relativa de conduzir eletricidade. Os metais são bons condutores. Os semicondutores são mais bem definidos por seus valores intermediários de σ, causados por uma pequena, porém mensurável, barreira de energia à condução eletrônica (o espaçamento entre as bandas). Cerâmicas, vidros e polímeros são isolantes caracterizados por uma grande barreira à condução eletrônica. Contudo, devemos observar que certos materiais, como o ZnO, podem ser um semicondutor em uma classificação elétrica ou uma cerâmica em uma classificação de ligação química (Capítulo 2). Além disso, na Seção 15.3, observamos que certos óxidos são supercondutores. Mas, em geral, as cerâmicas, conforme discutimos no Capítulo 12, normalmente são isolantes. Os compósitos podem ser encontrados em qualquer lugar ao longo da escala de condutividade, dependendo da natureza de seus componentes e da distribuição geométrica desses componentes.

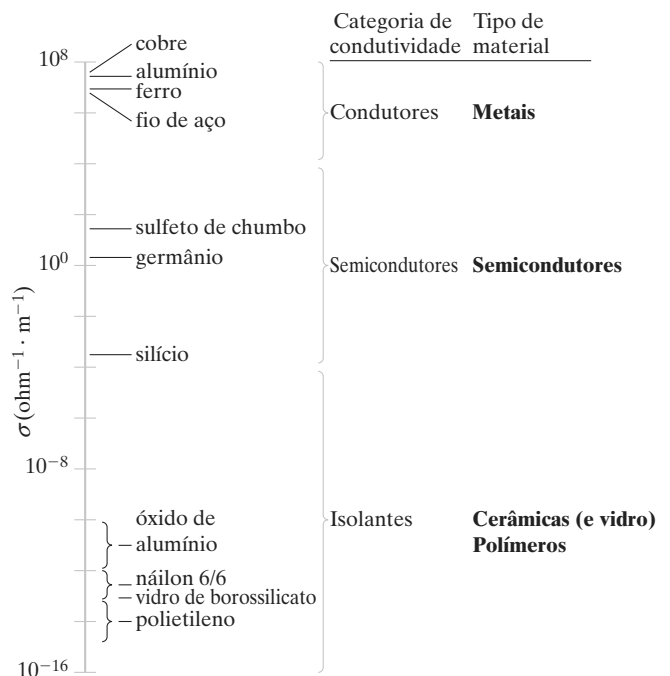



Figura 15.28 Gráfico dos dados de condutividade elétrica da Tabela 15.1. Os intervalos de condutividade correspondem aos quatro tipos fundamentais de materiais da engenharia.

RESUMO

A condução elétrica, assim como a ligação atômica, oferece uma base para a classificação dos materiais da engenharia. A magnitude da condutividade elétrica depende do número de portadores de carga disponíveis e da mobilidade relativa desses portadores. Diversas espécies carregadas podem servir como portadores, mas nosso interesse principal está no elétron. Em um sólido, existem bandas de energia que correspondem a níveis de energia discretos nos átomos isolados. Os metais são chamados de condutores devido a seus altos valores de condutividade elétrica, que é o resultado de uma banda de valência não preenchida. A energia térmica, até mesmo em temperatura ambiente, é suficiente para promover um grande número de elétrons acima do nível de Fermi para a metade superior da banda de valência. O aumento da temperatura ou a adição de impurezas faz com que a condutividade dos metais diminua (e a resistividade aumente). Qualquer diminuição desse tipo na perfeição da estrutura cristalina diminui a capacidade das 'ondas' de elétrons trafegarem pelo metal. Exemplos importantes de condutores são os termopares e os supercondutores.

As cerâmicas e vidros e os polímeros são considerados isolantes porque sua condutividade elétrica normalmente é 20 ordens de grandeza menor que a dos condutores metálicos. Essa diferença ocorre porque existe um grande espaçamento de energia (maior que 2 eV) entre suas bandas de valência preenchidas e suas bandas de condução, de modo que a energia térmica é insuficiente para promover um número significativo de elétrons acima do nível de Fermi para uma banda de condução. Exemplos importantes de isolantes são os ferroelétricos e os piezoelétricos. (Um exemplo incrível é a capacidade de certas cerâmicas de óxidos de exibir supercondutividade em temperaturas relativamente altas.)

Os semicondutores, com valores intermediários de condutividade, são mais bem definidos pela natureza dessa condutividade. Seu espaçamento entre as bandas de energia é suficientemente pequeno (geralmente, menor que 2 eV) para que um número pequeno, porém significativo, de elétrons seja promovido para além do nível de Fermi para a banda de condução em temperatura ambiente. Os portadores de carga, neste caso, são os elétrons de condução e os buracos criados na banda de valência pela promoção dos elétrons. Os compósitos podem ter valores de condutividade em qualquer ponto desde o condutor até o isolante, dependendo dos componentes e da distribuição geométrica desses componentes.

PRINCIPAIS TERMOS

banda de condução (351)
banda de energia (350)
banda de valência (350)
campo coercivo (362)
capacitor (361)
ciclo de histerese (362)
coeficiente de acoplamento piezoelétrico (363)
coeficiente de temperatura da resistividade (354)
condução elétrica (353)
condução eletrônica (353)
condutividade (347)
condutor (353)
constante dielétrica (361)
corrente (347)
densidade de carga (361)
densidade de corrente crítica (359)
dielétrico (361)
diferença de potencial elétrico (347)
domínio (362)
efeito de Seebeck (355)
efeito piezoelétrico (363)
efeito piezoelétrico reverso (363)
eletricamente polarizado (363)
elétron livre (351)
espaçamento entre bandas de energia (351)
ferroelétrico (361)
função de Fermi (351)
intensidade de campo elétrico (347)
isolante (360)
lacuna eletrônica (346)
lei de Ohm (347)
livre caminho médio (354)
nível de Fermi (351)
par elétron–buraco (352)
paraelétrico (362)
permissividade elétrica (361)
piezoeletricidade (363)
polarização de saturação (362)
polarização espontânea (362)
polarização remanescente (362)
portador de carga (346)
potencial de Seebeck (355)
princípio de exclusão de Pauli (349)
PZT (364)
regra de Hund (350)
resistência (347)
resistividade (347)
rigidez dielétrica (361)
semicondutor (365)
supercondutor (356)
supercondutor 1–2–3 (357)
termopar (355)
transdutor (363)
velocidade de arraste (347)

REFERÊNCIAS

HARPER, CA; SAMPSON, RN. *Electronic Materials and Processes Handbook*, 3. ed., Nova York: McGraw-Hill, 2004.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*, 7. ed., Nova York: John Wiley&Sons, Inc., 1996. Embora esse texto esteja em um nível mais avançado, é uma fonte clássica de informações sobre as propriedades dos sólidos.

MAYER, JW; LAU, SS. *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1990.

TU, KN; MAYER, JW; FELDMAN LC. *Electronic Thin Film Science*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1992.

PROBLEMAS

15.1 • Portadores de carga e condução

15.1. **(a)** Suponha que o circuito da Figura 15.1 contenha, por exemplo, uma barra de aço cilíndrica com 1 cm de diâmetro × 10 cm de comprimento, com uma condutividade de $7{,}00 \times 10^6\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Qual seria a corrente nessa barra devida a uma diferença de potencial de 10 mV? **(b)** Repita a parte (a) para uma barra de silício com alta pureza, com as mesmas dimensões. (Veja a Tabela 15.1.) **(c)** Repita a parte (a) para uma barra de vidro de borossilicato, com as mesmas dimensões. (Novamente, veja a Tabela 15.1.)

15.2. Uma lâmpada opera uma diferença de potencial de 110 V. Se a resistência do filamento for de 200 Ω, calcule o número de elétrons por segundo que atravessam o filamento.

15.3. Uma pastilha de semicondutor tem 0,5 mm de espessura. Um potencial de 100 mV é aplicado através dessa espessura. **(a)** Qual é a velocidade de arraste dos elétrons se sua mobilidade for de $0{,}2\ m^2/(V \cdot s)$? **(b)** Quanto tempo será necessário para um elétron se mover através dessa distância?

P 15.4. Um fio de 1 mm de diâmetro precisa transportar uma corrente de 10 A, mas o fio não poderá ter uma dissipação de potência (I^2R) maior que 10 W por metro de fio. Dos materiais listados na Tabela 15.1, quais são adequados para essa aplicação?

15.5. Uma tira de metalização de alumínio em um dispositivo de estado sólido possui 1 mm de extensão com uma espessura de 1 μm e uma largura de 5 μm. Qual é a resistência dessa tira?

15.6. Para uma corrente de 10 mA ao longo da tira de alumínio do Problema 15.5, calcule **(a)** a diferença de potencial ao longo do comprimento da tira e **(b)** a potência dissipada (I^2R).

P 15.7. Um projeto estrutural envolve um fio de aço de 2 mm de diâmetro que transportará uma corrente elétrica. Se a resistência do fio tiver de ser menor que 25 Ω, calcule o comprimento máximo do fio, segundo os dados da Tabela 15.1.

P 15.8. Para o projeto discutido no Problema 15.7, calcule o comprimento permissível do fio se um diâmetro de 3 mm for permitido.

15.2 • Níveis de energia e bandas de energia

15.9. Em que temperatura o nível de energia de 5,60 eV para os elétrons na prata estará 25% preenchido? (O nível de Fermi para a prata é 5,48 eV.)

15.10. Gere um gráfico semelhante ao que mostramos na Figura 15.7 em uma temperatura de 1.000 K para o cobre, que tem um nível de Fermi de 7,04 eV.

15.11. Qual é a probabilidade de um elétron ser promovido para a banda de condução no antimoneto de índio, InSb, a **(a)** 25° C e **(b)** 50° C? (O espaçamento entre as bandas de energia do InSb é de 0,17 eV.)

15.12. Em que temperatura o diamante terá a mesma probabilidade de um elétron ser promovido para a banda de condução que o silício a 25° C? (A resposta a essa pergunta indica o intervalo de temperaturas onde o diamante pode ser devidamente considerado um semicondutor, em vez de um isolante.)

15.13. O gálio forma compostos semicondutores com diversos elementos do grupo VA. O espaçamento entre as bandas cai sistematicamente com o aumento do número atômico dos elementos do grupo VA. Por exemplo, os espaçamentos para os semicondutores III–V, GaP, GaAs e GaSb, são 2,25 eV, 1,47 eV e 0,68 eV, respectivamente. Calcule a probabilidade de um elétron ser promovido para a banda de condução em cada um desses semicondutores a 25° C.

15.14. A tendência discutida no Problema 15.13 é genérica. Calcule a probabilidade de um elétron ser promovido para a banda de condução

a 25° C nos semicondutores II–VI, CdS e CdTe, que possuem espaçamentos entre as bandas de 2,59 eV e 1,50 eV, respectivamente.

15.3 • Condutores

15.15. Uma tira de metalização de cobre em um dispositivo de estado sólido possui 1 mm de comprimento, com uma espessura de 1 μm e uma largura de 5 μm. Se uma diferença de potencial de 0,1 fosse for aplicada à dimensão mais longa, qual seria a corrente resultante?

15.16. Um fio metálico de 1 mm de diâmetro × 10 m de comprimento transporta uma corrente de 0,1 A. Se o metal for cobre puro a 30° C, qual será a queda de potencial ao longo desse fio?

15.17. Repita o Problema 15.16, supondo que o fio seja uma liga de Cu–0,1% p Al a 30° C.

15.18. Um termopar tipo K é operado com uma temperatura de referência de 100° C (estabelecida pela ebulição da água destilada). Qual é a temperatura em um cadinho para a qual é obtida uma diferença de potencial de 30 mV no termopar?

15.19. Repita o Problema 15.18 para o caso de um termopar de cromel/constantan.

15.20. Um forno para oxidar silício é operado a 1.000° C. Qual seria a tensão (relativa a um banho de gelo–água) em um termopar **(a)** tipo S, **(b)** tipo K e **(c)** tipo J?

15.21. Uma aplicação importante dos condutores metálicos no campo do processamento de materiais é na forma de fio metálico para elementos de fornos aquecidos resistivamente. Algumas das ligas usadas como termopares também servem como elementos de forno. Por exemplo, considere o uso de um fio de cromel de 1 mm de diâmetro para produzir uma resistência de 1 kW para um forno de laboratório operado a 110 V. Que comprimento de fio é necessário para esse projeto de forno? (*Nota:* A potência do fio aquecido resistivamente é igual a I^2R, e a resistividade do fio de cromel é de $1{,}08 \times 10^6\ \Omega \cdot$ m.)

15.22. Dada a informação no Problema 15.21, calcule o requisito de potência de um forno construído a partir de um fio de cromel com 5 m de comprimento e 1 mm de diâmetro, operando a 110V.

15.23. Qual seria o requisito de potência para o forno do Problema 15.22 se ele fosse operado a 208 V?

15.24. Um filamento de lâmpada de tungstênio possui 10 mm de comprimento e 100 μm de diâmetro. Qual será a corrente no filamento quando este estiver operando a 1.000° C sob uma diferença de potencial de 110 V?

15.25. Qual é a dissipação de potência (I^2R) no filamento do Problema 15.24?

15.26. Para um supercondutor 1-2-3 volumoso (que não se encontra na forma de um filme fino) com uma densidade de corrente crítica de 1×10^8 A/m^2, que supercorrente máxima poderia ser transportada em um fio com diâmetro de 1 mm desse material?

15.27. Se o progresso no aumento da T_c para supercondutores tivesse continuado em uma taxa linear depois de 1975, em que ano uma T_c de 95 K seria alcançada?

15.28. Verifique o comentário com relação à presença de uma valência de Cu^{3+} na célula unitária do $YBa_2Cu_3O_7$, na discussão sobre supercondutores, na Seção 15.3.

15.29. Verifique a fórmula química do $YBa_2Cu_3O_7$ usando a geometria da célula unitária da Figura 15.19.

•15.30. Descreva as semelhanças e diferenças entre a célula unitária da perovskita da Figura 3.14 e **(a)** os terços superior e inferior e **(b)** o terço médio da célula unitária do $YBa_2Cu_3O_7$ da Figura 15.19.

15.4 • Isolantes

15.31. Calcule a densidade de carga em um capacitor com 2 mm de espessura feito de 99,5% Al_2O_3 sob uma diferença de potencial aplicada de 1 kV.

15.32. Repita o Problema 15.31 para o mesmo material em sua tensão de rompimento (= rigidez dielétrica).

15.33. Calcule a densidade de carga em um capacitor feito de cordierita em sua rigidez dielétrica de 3 kV/mm. A constante dielétrica é de 4,5.

15.34. Por um processamento avançado, um novo capacitor de cordierita pode ser fabricado com propriedades superiores àquelas do capacitor descrito no Problema 15.33. Se a constante dielétrica for aumentada para 5,0, calcule a densidade de carga em um capacitor operado em um gradiente de potencial de 3 kV/mm (que agora está abaixo da tensão de rompimento).

15.35. Uma definição alternativa da polarização (introduzida nos Exemplos de Problema 15.11 e 15.12) é

$$P = (\kappa - 1)\epsilon_0 E$$

onde κ, ϵ_0 e E foram definidos em relação às equações 15.11 e 15.13. Calcule a polarização para 99,9% Al_2O_3 sob uma intensidade de campo de 5 kV/mm. (Você pode observar a magnitude de sua resposta em comparação com a polarização inerente do $BaTiO_3$ tetragonal no Exemplo de Problema 15.12.)

15.36. Calcule a polarização do polímero de engenharia acetal na Tabela 15.4 em seu potencial de rompimento (= rigidez dielétrica). (Veja o Problema 15.35.)

15.37. Assim como no Problema 15.36, considere a polarização no potencial de rompimento. Em quanto esse valor aumenta para o náilon da Tabela 15.4 no ambiente úmido, em comparação com a condição seca?

15.38. Aquecendo o $BaTiO_3$ a 100° C, as dimensões da célula unitária mudam para a = 0,400 nm e c = 0,402 nm (em comparação com os valores da Figura 15.21). Além disso, os deslocamentos dos íons mostrados na Figura 15.20b são reduzidos pela metade. Calcule **(a)** o momento de dipolo e **(b)** a polarização da célula unitária do $BaTiO_3$ a 100° C.

15.39. Se o módulo elástico do $BaTiO_3$ na direção c for de 109×10^3 MPa, que tensão será necessária para reduzir sua polarização em 0,1%?

•**15.40**. Uma parte central para o entendimento dos mecanismos da ferroeletricidade e da piezoeletricidade é a visualização da estrutura cristalina do material. Para o caso da modificação tetragonal da estrutura da perovskita (Figura 15.21b), esboce os arranjos atômicos nos planos **(a)** (100), **(b)** (001), **(c)** (110), **(d)** (101), **(e)** (200) e **(f)** (002).

•**15.41.** Assim como no Problema 15.40, esboce os arranjos atômicos nos planos **(a)** (100), **(b)** (001), **(c)** (110) e **(d)** (101) na estrutura *cúbica* da perovskita (Figura 15.21a).

•**15.42.** Assim como no Problema 15.40, esboce os arranjos atômicos nos planos **(a)** (200), **(b)** (002) e **(c)** (111) na estrutura *cúbica* da perovskita (Figura 15.21a).

15.5 • Semicondutores

15.43. Calcule a fração de átomos de Ge que fornecem um elétron de condução em temperatura ambiente.

15.44. Que fração da condutividade do silício intrínseco em temperatura ambiente é devida a **(a)** elétrons e **(b)** buracos?

15.45. Que fração da condutividade em temperatura ambiente para o **(a)** germânio e o **(b)** CdS é devida a (i) elétrons e (ii) buracos?

15.46. Usando os dados na Tabela 15.5, calcule a condutividade em temperatura ambiente do arseneto de gálio intrínseco.

15.47. Usando os dados da Tabela 15.5, calcule a condutividade em temperatura ambiente do InSb intrínseco.

15.48. Que fração da condutividade calculada no Problema 15.47 é devida a **(a)** elétrons e **(b)** buracos?

15.6 • Compósitos

15.49. Calcule a condutividade a 20° C **(a)** paralela e **(b)** perpendicular aos filamentos de W no compósito de matriz de Cu da Tabela 14.12.

15.50. Usando a forma da Equação 14.21 como guia, estime a condutividade elétrica do alumínio reforçado por dispersão na Tabela 14.12. (Suponha que o expoente, n, na Equação 14.21, seja ½.)

15.51. Calcule a condutividade a 20° C para o compósito da Tabela 14.12 em que partículas de W são espalhadas em uma matriz de cobre. (Use as mesmas suposições do Problema 15.50.)

15.52. Desenhe o gráfico da condutividade a 20° C de uma série de compósitos constituídos de filamentos de W em uma matriz de Cu. Mostre os casos extremos da condutividade **(a)** paralela e **(b)** perpendicular aos filamentos. Assim como na Figura 14.13, permita que a fração em volume dos filamentos varie de 0 a 1,0.

Capítulo 16 Comportamento óptico

Uma chave óptica com pequenos espelhos direciona os fótons de luz (dados) para o destino apropriado. (Cortesia da Lucent Technologies/Bell Labs.)

Para alguns materiais, seu comportamento óptico — o modo como eles refletem, absorvem ou transmitem a *luz visível* — é mais importante do que seu comportamento mecânico (Capítulo 6). O comportamento óptico está intimamente relacionado ao comportamento elétrico (Capítulo 15). Os vidros do Capítulo 12 são exemplos clássicos do papel principal do comportamento óptico na aplicação de um material estrutural importante. A indústria de telecomunicações envolve diversas aplicações de novas formas sofisticadas de comportamento óptico.

Juntamente com os raios X introduzidos no Capítulo 3, a luz visível faz parte do espectro de radiação eletromagnética. O grande uso de vidros e certas cerâmicas cristalinas e polímeros orgânicos para aplicações ópticas exige focalizar diversas propriedades ópticas. O índice de refração é uma propriedade fundamentalmente importante, com implicações a respeito da natureza da reflexão da luz na superfície do material e da transmissão através de seu volume. A transparência de determinado material é limitada pela natureza de qualquer microestrutura de uma segunda fase (porosidade ou uma fase sólida com um índice de refração diferente da matriz). A coloração dos materiais transmissores de luz resulta da absorção de certos comprimentos de onda da luz por espécies iônicas como Fe^{2+} e Co^{2+}. Uma grande variedade de aplicações ópticas modernas envolve materiais capazes de gerar luminescência, a absorção de energia seguida pela emissão de luz visível. A refletividade e opacidade características dos metais é uma conseqüência direta da alta densidade de elétrons condutores nesses materiais.

Alguns dos sistemas e dispositivos mais importantes na tecnologia moderna nos são úteis devido a seu comportamento óptico. Alguns exemplos são lasers, fibras ópticas, telas de cristal líquido e fotocondutores.

16.1 Luz visível

Para entender a natureza do comportamento óptico, temos de retornar ao espectro de radiação eletromagnética introduzido na Seção 3.7. A Figura 16.1 é aproximadamente equivalente à Figura 3.34, exceto que a **luz visível**, em vez da radiação X, é destacada. A luz visível é aquela parte do espectro eletromagnético que pode ser percebida pelo olho humano. Em geral, essa luz corresponde à faixa de comprimentos de onda de 400 a 700 nm. A natureza ondulatória da luz é mostrada na Figura 16.2, que indica a variação periódica dos componentes dos campos elétrico e magnético ao longo da direção de propagação. No vácuo, a velocidade da luz, c, é $2{,}998 \times 10^8$ m/s. Uma demonstração elegante da relação da luz com as propriedades elétrica e magnética é o fato de a velocidade da luz ser dada exatamente em termos de duas constantes fundamentais

$$C = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \;\; _0}} \tag{16.1}$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e μ_0 é a permeabilidade magnética. Assim como em qualquer

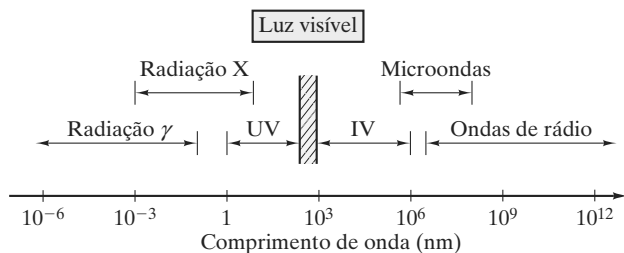



Figura 16.1 Espectro de radiação eletromagnética, com a faixa de luz visível (comprimentos de onda entre 400 e 700 nm) destacada.

Figura 16.2 A natureza ondulatória de uma onda eletromagnética, como a luz. Tanto o campo elétrico (E) quanto o campo magnético (H) são senoidais, e as oscilações de E e H ocorrem em planos perpendiculares. O comprimento de onda, λ, e a velocidade da luz, c, são indicados.

forma de onda, a freqüência, ν, está relacionada ao comprimento de onda, λ, pela velocidade da onda. No caso das ondas de luz,

$$\nu = c/\lambda \tag{16.2}$$

Na Seção 2.1, consideramos os elétrons exemplos da dualidade partícula–onda, exibindo comportamentos ondulatório e tipo partícula. A radiação eletromagnética pode ser vista de um modo semelhante, com seu comportamento tipo partícula consistindo em pacotes de energia chamados **fótons**. A energia, E, de determinado fóton, é expressa por

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \tag{16.3}$$

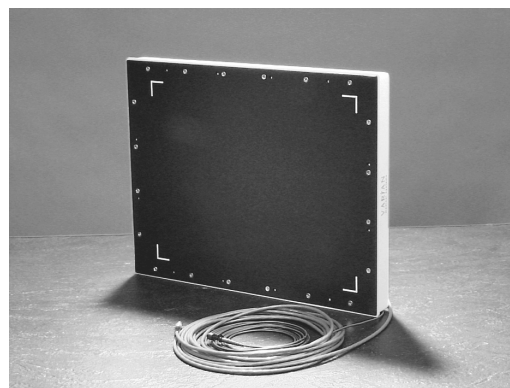
onde h é a constante de Planck* (= $6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s).

O MUNDO DOS MATERIAIS

Uma tela plana de um raio X médico

Uma aplicação importante dos materiais ópticos modernos é o uso crescente dos mostradores de tela plana (FPDs) em substituição aos volumosos tubos de raios catódicos (CRTs) usados, por exemplo, em aparelhos de televisão. Um uso importante das telas de cristal líquido, discutidas mais adiante neste capítulo, é o FPD dos computadores portáteis. Uma aplicação de última geração dos FPDs ocorre no fornecimento de imagens de raios X médicos equivalentes em qualidade aos filmes fotográficos convencionais.

A figura mostra uma tela de ultra-alta resolução, de 300 mm por 400 mm, que produz imagens digitais de raios X com clareza equivalente aos filmes, tornando mais fácil para os médicos e profissionais médicos verem e analisarem raios X de paciente e registros médicos pela Internet. Anteriormente, a colaboração em tempo real entre hospitais e centros médicos era limitada pelas restrições de resolução e clareza dos CRTs. Esse mostrador de tela plana, com uma resolução de 3,1 milhões de pixels (cada um com 4.096 níveis de cinza), pode produzir imagens mais nítidas, mais claras e sem distorção. Esse sistema combina as vantagens do arquivamento e recuperação digitais com a 'sensação' convencional de uma caixa com iluminação traseira para a exibição de radiografias.

As radiografias digitais são exemplos importantes do campo emergente da telemedicina. Além de tornar as informações vitais dos pacientes mais acessíveis, a radiografia digital elimina o tempo, o custo e o consumo de materiais associados ao processamento dos filmes. Esse FPD, em particular, é otimizado para grandes arquivos de imagem em escala de cinza, incluindo raios X de tórax e mamografias. Ele também é adequado para exibição de várias imagens de ultra-som (por exemplo, monitoração fetal). O FPD também é eficaz na exibição de varreduras de tomografia auxiliadas por computador (CAT) e imageamento por ressonância magnética (MRI). Nesses últimos casos, uma série inteira de imagens pode ser vista com alta resolução e clareza. O FPD também suporta vídeos com movimentos para procedimentos fluoroscópicos em tempo real.

(Cortesia da Varian, Incorporated.)

* Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858–1947), físico alemão. Ele viveu entre os séculos XIX e XX, o que simboliza sua contribuição da ligação entre a física clássica (século XIX) e a moderna (século XX). Ele introduziu a Equação 16.3 e o termo quantum em 1900, enquanto desenvolvia um modelo bem-sucedido do espectro de energia irradiado a partir de um 'corpo negro'.

EXEMPLO DE PROBLEMA 16.1

Calcule a energia de um fóton na extremidade de menor comprimento de onda (azul) do espectro visível (em 400 nm).

SOLUÇÃO

A Equação 16.3 fornece

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$
$$= \frac{(6,626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s})(2,998 \times 10^{8}\, m/s)}{400 \times 10^{-9}\,\mathrm{m}} \times \frac{6,242 \times 10^{18}\ \mathrm{eV}}{\mathrm{J}}$$
$$= 3,1\ \mathrm{eV}.$$

Devido à relação inversa entre E e λ, esse fóton será o fóton de luz visível mais energético.

PROBLEMA PRÁTICO 16.1

Calcule a energia de um fóton na extremidade de maior comprimento de onda (vermelho) do espectro visível (em 700 nm). (Veja o Exemplo de Problema 16.1.).

16.2 Propriedades ópticas

Inicialmente, vamos nos concentrar nas diversas maneiras como a luz visível interage com os mais comuns dos materiais ópticos, os vidros de óxidos do Capítulo 12. Essas diversas **propriedades ópticas** também se aplicam a muitos outros materiais não-metálicos, como as cerâmicas cristalinas que transmitem luz (Capítulo 12) e os polímeros orgânicos (Capítulo 13). Finalmente, vamos observar que os metais (Capítulo 11) geralmente não transmitem luz visível, mas possuem refletividades e cores características.

ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Quando a luz se propaga do ar para um material transparente formando um ângulo, a luz é refratada ou 'curvada' (seu caminho é alterado). Uma das propriedades ópticas mais fundamentais é o **índice de refração**, *n*, definido como

$$n = \frac{v_{vac}}{v} = \frac{sen\ \theta_i}{sen\ \theta_r} \qquad (16.4)$$

onde v_{vac} é a velocidade da luz no vácuo (essencialmente igual à velocidade no ar), v é a velocidade da luz em um material transparente, e θ_i e θ_r são ângulos

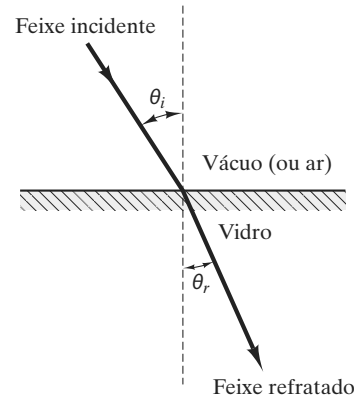



Figura 16.3 Refração da luz quando ela passa do vácuo (ou ar) para um material transparente.

de incidência e refração, respectivamente, conforme definidos na Figura 16.3. Os valores típicos de *n* para cerâmicas e vidros vão de 1,5 a 2,5 e, para os polímeros, vão de 1,4 a 1,6, que significa que a velocidade da luz é consideravelmente menor no sólido que no vácuo. A Tabela 16.1 fornece valores de *n* para diversas cerâmicas e vidros. A maioria dos vidros de silicatos possui um valor próximo de $n = 1,5$. A Tabela 16.2 fornece valores de *n* para diversos polímeros.

Uma implicação da magnitude do índice de refração, *n*, é a aparência característica. O 'brilho' distinto associado aos diamantes e às obras de arte em vidro é o resultado de um alto valor de *n*, que permite múltiplas reflexões internas da luz. A adição de chumbo ($n = 2,60$) a vidros de silicatos aumenta o índice de refração, dando a aparência distinta (e o custo correspondente) de vidraria de 'cristal' fina.

Tabela 16.1 Índice de refração para diversas cerâmicas e vidros

Material	**Índice de refração médio**
Quartzo (SiO_2)	1,55
Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	1,64
Ortoclásio ($KAlSi_3O_8$)	1,525
Albita ($NaAlSi_3O_8$)	1,529
Coríndon (Al_2O_3)	1,76
Periclásio (MgO)	1,74
Espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$)	1,72
Vidro de sílica (SiO_2)	1,458
Vidro de borossilicato	1,47
Vidro de sílica de cal de soda	1,51–1,52
Vidro de ortoclase	1,51
Vidro de albita	1,49

Fonte: W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.

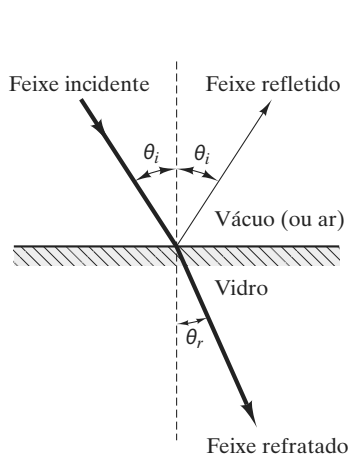



Figura 16.4 A reflexão da luz na superfície de um material transparente ocorre junto com a refração.

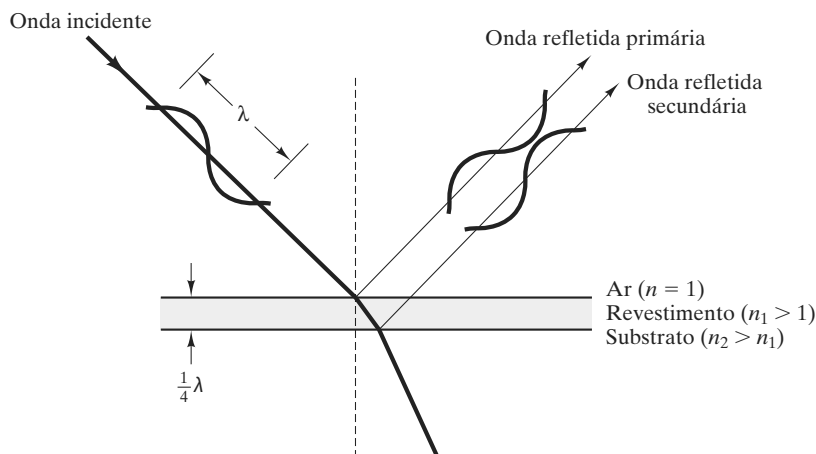



Figura 16.5 Uso de um revestimento com espessura de 'um quarto de onda' minimiza a refletividade da superfície. O revestimento possui um índice de refração intermediário, e a onda primária refletida é simplesmente cancelada pela onda secundária refletida com mesma magnitude e fase oposta. Esses revestimentos normalmente são usados em lentes de microscópio.

Tabela 16.2 Índice de refração para diversos polímeros

Polímero	Índice de refração médio
Polímeros termoplásticos	
Polietileno	
Alta densidade	1,545
Baixa densidade	1,51
Cloreto de polivinila	1,54–1,55
Polipropileno	1,47
Poliestireno	1,59
Celuloses	1,46–1,50
Poliamidas (náilon 66)	1,53
Politetrafluoretileno (Teflon)	1,35–1,38
Polímeros termofixos	
Fenólicos (fenol-formaldeído)	1,47–1,50
Uretanos	1,5–1,6
Epóxis	1,55–1,60
Elastômeros	
Copolímero de polibutadieno/poliestireno	1,53
Poliisopreno (borracha natural)	1,52
Policloropreno	1,55–1,56

Fonte: Dados de J. Brandrup e E. H. Immergut (eds.), *Polymer Handbook*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1975.

REFLETÂNCIA

Nem toda a luz que atinge um material transparente é refratada, conforme descrevemos anteriormente. Em vez disso, parte é refletida pela superfície, como mostra a Figura 16.4. O ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. A **refletância**, R, é definida como a fração de luz refletida em tal interface e está relacionada ao índice de refração pela **fórmula de Fresnel:***

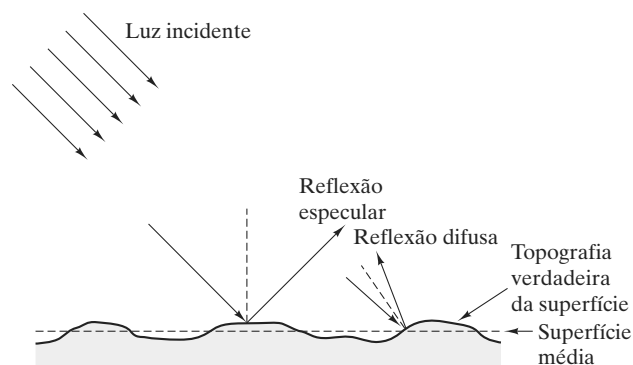



Figura 16.6 A reflexão especular ocorre em relação à superfície 'média', e a reflexão difusa ocorre em relação a elementos de superfície localmente não-paralelos.

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{16.5}$$

A Equação 16.5 é estritamente válida para incidência normal ($\theta_i = 0$), mas é uma boa aproximação para um grande intervalo de θ_i. Fica aparente que materiais com alto n também são altamente refletivos. Em alguns casos, como em revestimentos com esmaltes brilhantes, essa refletividade é desejável. Em outros casos, como em aplicações em lentes, a alta refletividade produz perdas indesejadas de luz. Revestimentos especiais são constantemente utilizados para minimizar esse problema (Figura 16.5).

A aparência geral de determinado material é fortemente afetada pelas intensidades relativas de reflexão especular e difusa. A **reflexão especular** é definida pela Figura 16.6 como a reflexão relativa à superfície 'média', enquanto a **reflexão difusa** é a reflexão devida à rugosi-

* Augustin Jean Fresnel (1788–1827), físico francês, é lembrado por muitas contribuições à teoria da luz. Seu principal avanço foi identificar o modo transversal de propagação da onda luminosa.

dade da superfície, onde, localmente, a superfície verdadeira não é paralela à superfície média. O saldo líquido entre a reflexão especular e a difusa para determinada superfície é mais bem ilustrada pelos **diagramas polares**. Tais diagramas indicam a intensidade da reflexão em uma determinada direção pelo comprimento relativo de um vetor. A Figura 16.7 mostra dois diagramas polares, distinguindo (a) uma superfície 'plana', ou 'tipo espelho', com reflexão predominantemente especular, e (b) uma superfície 'rugosa', com reflexão completamente difusa. O diagrama polar perfeitamente circular da Figura 16.7b é um exemplo da **lei dos cossenos** para o espalhamento. A intensidade relativa da reflexão varia com o cosseno do ângulo, θ, definido na Figura 16.7b como

$$I = I_0 \cos \theta \tag{16.6}$$

onde I_0 é a intensidade espalhada em $\theta = 0°$. Como qualquer segmento de área A será encurtado quando visto sob um ângulo θ, o brilho da superfície difusa da Figura 16.7b será uma constante independente do ângulo de visualização:

$$\text{brilho} = \frac{I}{A} = \frac{I_0 \cos\theta}{A_0 \cos\theta} = \text{constante} \tag{16.7}$$

Agora, podemos resumir que os vidros e os revestimentos vitrificados (vernizes e esmaltes) terão alto **brilho superficial** devido a um grande índice de refração (Equação 16.5) e uma superfície plana (Figura 16.7a).

(a)

(b)

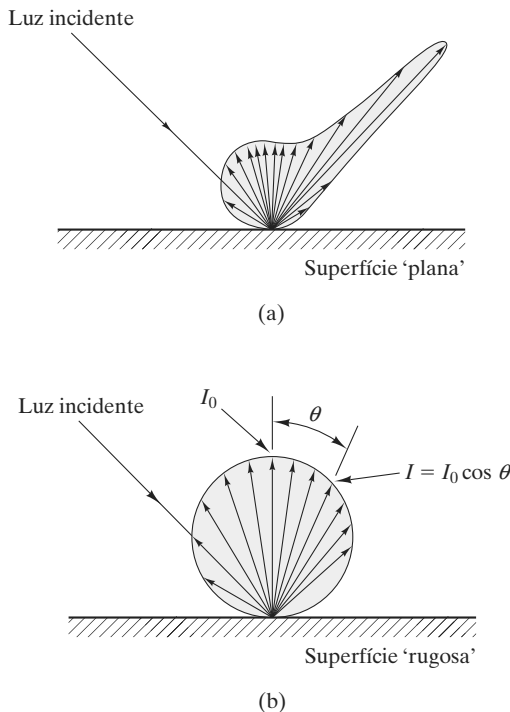



Figura 16.7 Diagramas polares ilustram a intensidade direcional da reflexão a partir de (a) uma superfície 'plana' com reflexão predominantemente especular e (b) uma superfície 'rugosa', com reflexão completamente difusa.

TRANSPARÊNCIA, TRANSLUCIDEZ E OPACIDADE

Muitas cerâmicas, vidros e polímeros são meios eficazes para a transmissão de luz. O grau de transmissão é indicado pelos termos *transparência*, *translucidez* e *opacidade*. **Transparência** significa simplesmente a capacidade de transmitir uma imagem clara. No Capítulo 1, vimos que a eliminação da porosidade tornou o Al_2O_3 policristalino um material aproximadamente transparente. Translucidez e opacidade são termos mais subjetivos para os materiais que não são transparentes. Em geral, **translucidez** significa que uma imagem difusa é transmitida, e **opacidade** significa a perda total de transmissão de imagem. O caso da translucidez é ilustrado pelas figuras 1.20c e d, e 16.8. O mecanismo microscópico de dispersão é, como indicado anteriormente, o espalhamento da luz por pequenos poros ou partículas de uma segunda fase. A Figura 16.9 ilustra como o espalhamento pode ocorrer em um único poro por refração. Quando a porosidade produz opacidade, a refração é devida aos diferentes índices de refração com $n = 1$ para o poro e $n > 1$ para o sólido. Muitos vidros e vernizes contêm *opacificantes*, que são partículas de uma segunda fase como o SnO_2, com um índice de refração ($n = 2{,}0$) maior que o do vidro ($n \simeq 1{,}5$). O grau de opacidade causado pelos poros ou partículas depende de seu tamanho e concentração médios, além da diferença entre os índices de refração. Se os poros ou partículas individuais forem significativamente menores que o comprimento de onda da luz (400 a 700 nm), eles serão centros espalhadores ineficazes. O efeito de espalhamento é maximizado por tamanhos de poros ou partículas no intervalo entre 400 e 700 nm. Polímeros sem poros são relativamente fáceis de serem produzidos. Nos polímeros, a opacidade é freqüentemente devida à presença de aditivos inertes (veja a Seção 13.5).

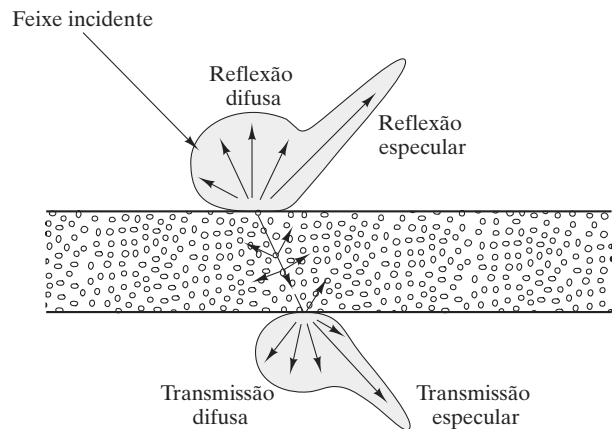



Figura 16.8 Diagramas polares ilustram a reflexão e transmissão de luz através de uma placa de vidro translúcida. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.)

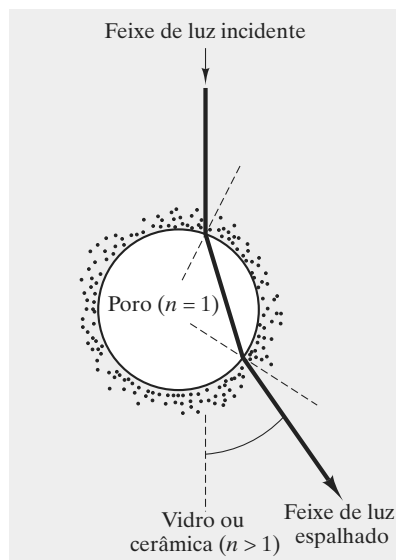



Figura 16.9 O espalhamento da luz é o resultado da refração local nas interfaces de partículas ou poros de uma segunda fase. O caso do espalhamento por um poro é ilustrado aqui.

Tabela 16.3 Cores fornecidas por diversos íons metálicos nos vidros de silicatos

	Na rede do vidro		Na posição de modificador	
Íon	**Número de coordenação**	**Cor**	**Número de coordenação**	**Cor**
Cr^{2+}				Azul
Cr^{3+}			6	Verde
Cr^{6+}	4	Amarelo		
Cu^{2+}	4		6	Azul esverdeado
Cu^{+}			8	Sem cor
Co^{2+}	4	Azul-roxo	6–8	Rosa
Ni^{2+}		Roxo	6–8	Amarelo esverdeado
Mn^{2+}		Incolor	8	Laranja claro
Mn^{3+}		Roxo	6	
Fe^{2+}			6–8	Azul esverdeado
Fe^{3+}		Marrom escuro	6	Amarelo-claro
U^{6+}		Laranja	6–10	Amarelo-claro
V^{3+}			6	Verde
V^{4+}			6	Azul
V^{5+}	4	Incolor		

Fonte: F. H. Norton, *Elements of Ceramics*, 2. ed., Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1974.

COR

A opacidade de cerâmicas, vidros e polímeros acabou de ser vista como sendo baseada em um mecanismo de espalhamento. Por outro lado, a opacidade dos metais é resultado de um mecanismo de absorção intimamente relacionado à condutividade elétrica desses materiais. Os elétrons de condução absorvem fótons na região da luz visível, dando uma opacidade característica a todos os metais. A ausência de elétrons de condução nas cerâmicas e vidros é responsável por sua transparência. No entanto, existe um mecanismo de absorção para esses materiais que leva a uma propriedade óptica importante, a **cor**.

Em cerâmicas e vidros, a coloração é produzida pela absorção seletiva de certos intervalos de comprimentos de onda dentro do espectro visível, devido a transições de elétrons nos íons do metal de transição. Como exemplo, a Figura 16.10 mostra uma curva de absorção para um vidro de silicato que contém cerca de 1% de óxido de cobalto (com o cobalto na forma de íons Co^{2+}). Embora grande parte do espectro visível seja transmitida eficientemente, boa parte da região do vermelho, ou de comprimentos de onda grandes, do espectro é absorvida. Com a região do vermelho do espectro retirada, a cor resultante do vidro é azul. As cores fornecidas por diversos íons metálicos são resumidas na Tabela 16.3. Um único íon (como o Co^{2+}) pode gerar diferentes colorações em diferentes vidros. A razão disso é que o íon tem diferentes números de coordenação em diversos vidros. A amplitude da transição de energia para um elétron que absorve um fóton é afetada pela coordenação iônica. Logo, a curva de absorção varia e, com ela, a cor resultante.

O problema geral da transmissão de luz é crítico para as fibras de vidro usadas nos sistemas modernos de telecomunicações por fibra óptica (veja a Seção 16.3). Fibras únicas com vários quilômetros de distância precisam ser fabricadas com um mínimo de centros de espalhamento e íons de impureza absorvedores de luz.

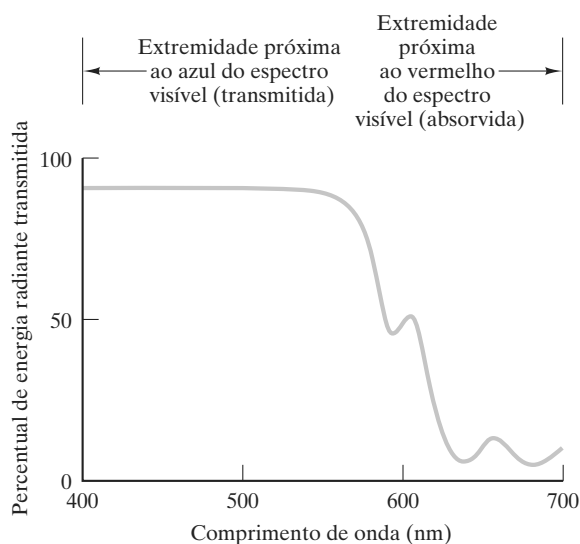



Figura 16.10 Curva de absorção para um vidro de silicato que contém cerca de 1% de óxido de cobalto. A cor azul característica desse material deve-se à absorção de grande parte da região do vermelho no espectro da luz visível.

Para polímeros, os aditivos introduzidos na Seção 13.5 incluem **corantes**, **pigmentos** inertes, como o óxido de titânio, que produzem cores opacas. A cor transparente é fornecida por **tinturas** que se dissolvem no polímero, eliminando o mecanismo de espalhamento da luz. O mecanismo específico de produção de cor em tinturas é semelhante ao dos pigmentos (e cerâmicas); ou seja, parte do espectro da luz visível é absorvida. Não existe uma tabela simples de fontes de cores disponível para tinturas, ao contrário da Tabela 16.3 para a cor nos vidros de silicatos. Embora o mecanismo de absorção de luz seja o mesmo, a formação de cores com tinturas é uma função complexa da química e da geometria molecular.

LUMINESCÊNCIA

Acabamos de ver que a cor é um resultado da absorção de alguns dos fótons na região visível do espectro eletromagnético de radiações. Outro subproduto é a **luminescência**, na qual a absorção de fótons é acompanhada pela reemissão de fótons de luz visível. O termo *luminescência* também é usado para descrever a emissão de luz visível que acompanha a absorção de outras formas de energia (térmica, mecânica e química) ou partículas (por exemplo, elétrons com altas energias). Na verdade, qualquer emissão de luz de uma substância por qualquer motivo diferente do aumento em sua temperatura pode ser chamada de *luminescência*. Em geral, os átomos de um material emitem fótons de energia eletromagnética quando retornam ao estado fundamental após ficarem em um estado excitado devido à absorção de energia (Figura 16.11).

Figura 16.11 Ilustração esquemática de um mecanismo de luminescência. Diversos níveis armadilha e ativador dentro do espaçamento entre as bandas de energia são produzidos pela adição de impurezas ao material isolante. Após a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, o elétron se move entre as armadilhas sem emitir radiação, é promovido termicamente de volta à banda de condução e, por fim, decai para o nível ativador com a emissão de um fóton de luz. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4: *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

O tempo é um fator na distinção dos dois tipos de luminescência. Se a reemissão ocorre rapidamente (em menos de cerca de 10 nanossegundos), o fenômeno geralmente é chamado de **fluorescência**. Para tempos maiores, o fenômeno se chama **fosforescência**. Uma grande variedade de materiais exibe esses fenômenos, incluindo muitos sulfetos e óxidos cerâmicos. Normalmente, os fenômenos são produzidos pela adição controlada de impurezas.

Um exemplo comum de luminescência é a lâmpada fluorescente cujo tubo de vidro tem seu interior recoberto por um filme de tungstato ou silicato. A luz ultravioleta gerada no tubo a partir de uma descarga luminescente de mercúrio faz com que o revestimento fluoresça e emita luz branca. De modo semelhante, o interior de uma tela de televisão é coberto com um material que fluoresce quando um feixe de elétrons é varrido rapidamente de um lado para outro.

Uma terminologia adicional pode ser atribuída, com base na fonte específica da energia que leva ao estado excitado dos átomos. Por exemplo, o termo para uma fonte de fótons é **fotoluminescência**, e o termo para uma fonte de elétrons é **eletroluminescência**.

REFLEXÃO E OPACIDADE DOS METAIS

Na discussão sobre cor, observamos que a opacidade dos metais é resultado da absorção do espectro inteiro de luz visível pelos elétrons de condução do metal. Filmes metálicos mais espessos do que cerca de 100 nm são totalmente absorvedores. O intervalo inteiro de comprimentos de onda da luz visível é absorvido por causa dos estados eletrônicos vazios continuamente disponíveis, representados pela banda de valência não-preenchida da Figura 15.6. Entre 90% e 95% da luz absorvida na superfície externa do metal é reemitida pela superfície na forma de luz visível com

Figura 16.12 A reflexão de luz na superfície de um metal opaco ocorre sem refração.

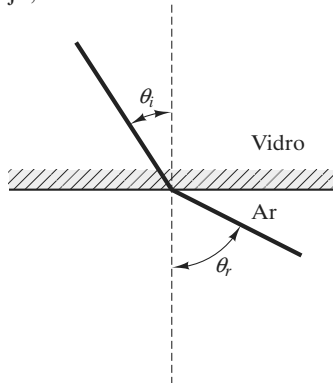
o mesmo comprimento de onda. Os 10% a 5% restantes da energia são dissipados como calor. A refletividade da superfície metálica é ilustrada pela Figura 16.12.

A cor característica de certos metais é o resultado da dependência da refletividade com o comprimento de onda. O cobre (vermelho alaranjado) e o ouro (amarelo) têm uma baixa reemissão na extremidade dos comprimentos de onda menores (azul) do espectro de luz visível. A aparência brilhante, prateada do alumínio e da prata é resultado da reemissão uniforme dos comprimentos de onda ao longo de todo o espectro (ou seja, luz branca).

EXEMPLO DE PROBLEMA 16.2

Quando a luz passa de um meio com índice de refração maior para um meio com índice de refração menor, existe um ângulo de incidência crítico, θ_c, além do qual nenhuma luz atravessa a interface. Esse θ_c é definido quando $\theta_{\text{refração}} = 90°$. Qual é o θ_c para a luz que passa do vidro de sílica para o ar?

SOLUÇÃO

Esse problema é o inverso do caso mostrado na Figura 16.3. Aqui, θ_i é medido no vidro, e θ_r é medido no ar; ou seja,

De modo correspondente, a Equação 16.4 tem a forma

$$\frac{\text{sen }\theta_i}{\text{sen }\theta_r} = \frac{v_{\text{vidro}}}{v_{\text{ar}}} = \frac{1}{n}$$

Na condição crítica,

$$\frac{\text{sen }\theta_c}{\text{sen } 90°} = \frac{1}{n}$$

ou

$$\theta_c = \text{arcsen}\frac{1}{n}$$

Para o valor de n para o vidro de sílica da Tabela 16.1,

$$\theta_c = \text{arcsen}\frac{1}{1{,}458} = 43{,}3°$$

Nota: Essa é a base da excelente eficiência das fibras de vidro de sílica para a transmissão de luz. A luz em fibras de pequenos diâmetros se propaga ao longo de um caminho quase paralelo à interface vidro/ar e em um θ_i bem acima de 43,3°. Como resultado, a luz pode trafegar pelas fibras por vários quilômetros com perdas de transmissão modestas. Existe reflexão interna total e nenhuma perda devida à refração para o ambiente ao redor.

EXEMPLO DE PROBLEMA 16.3

Usando a fórmula de Fresnel, calcule a refletância, R, de uma folha de poliestireno.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 16.5, temos

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

Usando o valor de n da Tabela 16.2, temos

$$R = \left(\frac{1{,}59-1}{1{,}59+1}\right)^2$$
$$= 0{,}0519.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 16.4

Compare a refletância do vidro de sílica com a do PbO puro (n = 2,60).

SOLUÇÃO

Esse problema é uma aplicação da Equação 16.5:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

Usando n para o vidro sílica da Tabela 16.1, temos

$$R_{\text{SiO}_2\text{, gl}} = \left(\frac{1{,}458-1}{1{,}458+1}\right)^2 = 0{,}035$$

Para o PbO,

$$R_{\text{Pbo}} = \left(\frac{2{,}60-1}{2{,}60+1}\right)^2 = 0{,}198$$

ou

$$\frac{R_{\text{Pbo}}}{R_{\text{SiO}_2,\text{ gl}}} = \frac{0,198}{0,035} = 5,7$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 16.5

Calcule o intervalo de magnitudes das transições de energia que estão envolvidas na absorção da luz visível por íons de um metal de transição.

SOLUÇÃO

Em cada caso, o mecanismo de absorção envolve um fóton que é consumido doando sua energia [conforme dada pela Equação 16.3 ($E = hc/\lambda$)] a um elétron que é promovido para um nível de energia mais alto. A variação ΔE de energia do elétron é igual em magnitude à energia E do fóton.
O intervalo de comprimentos de onda da luz visível vai de 400 a 700 nm. Portanto,

$$\Delta E_{\text{extremo azul}} = E_{400\text{ nm}} = \frac{hc}{400\ nm}$$

$$= \frac{(6,63 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s})(3,00 \times 10^{8}\text{ m/s})}{400 \times 10^{-9}\text{ m}}$$

$$= 4,97 \times 10^{-19}\text{ J} \times 6,242 \times 10^{18}\text{ eV/J} = 4,88\text{ eV},$$

$$\Delta E_{\text{extremo vermelho}} = E_{700\text{ nm}} = \frac{hc}{700\text{ nm}}$$

$$= \frac{(6,63 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s})(3,00 \times 10^{8}\text{ m/s})}{700 \times 10^{-9}\text{ m}}$$

$$= 2,84 \times 10^{-19}\text{ J} \times 6,242 \times 10^{18}\text{ eV/J} = 1,77\text{ eV},$$

e a faixa de ΔE:

$2,84 \times 10^{-19}$ a $4,97 \times 10^{-19}$ J(= 1,77 a 4,88 eV).

PROBLEMA PRÁTICO 16.2

No Exemplo de Problema 16.2, calculamos um ângulo de incidência crítico para a refração da luz do vidro de sílica para o ar. Qual seria o ângulo crítico se o ar fosse substituído por água (com $n = 1,333$)?

PROBLEMA PRÁTICO 16.3

Usando a fórmula de Fresnel, calcule a refletância, R, de **(a)** uma folha de polipropileno e **(b)** uma folha de politetrafluoretileno (com um índice de refração médio de 1,35). (Veja o Exemplo de Problema 16.3.)

PROBLEMA PRÁTICO 16.4

Qual é a refletância da safira monocristalina, que é bastante usada como material óptico e eletrônico? (A safira é quase Al_2O_3 puro.) (Veja o Exemplo de Problema 16.4.)

PROBLEMA PRÁTICO 16.5

A relação entre a energia do fóton e o comprimento de onda é discutido no Exemplo de Problema 16.5. Uma regra prática útil é que E (em elétron-volts) = $K\lambda$, onde λ é expresso em nanômetros. Qual é o valor de K?

16.3 Sistemas e dispositivos ópticos

Agora, vamos focalizar alguns sistemas e dispositivos que, nas últimas décadas, passaram de descobertas de pesquisa para componentes importantes da tecnologia moderna. A pesquisa contínua, ativa, sobre novos materiais ópticos promete fornecer novos desenvolvimentos dramáticos nas décadas futuras.

LASERS

Na Seção 16.2, a luz fluorescente comum foi dada como um exemplo de luminescência. A fonte de luz tradicional é considerada **incoerente,** porque as transições eletrônicas que produzem as ondas de luz ocorrem aleatoriamente, de modo que as ondas luminosas estão fora de fase entre si. Uma descoberta importante no final dos anos 50* foi a amplificação de luz por emissão estimulada de radiação, conhecida agora simplesmente pelo acrônimo **laser**, que fornece uma fonte de luz **coerente**, em que as ondas de luminosas estão em fase.

Vários tipos de lasers foram desenvolvidos, mas o princípio de operação pode ser demonstrado por um desenho comum em estado sólido. O Al_2O_3 monocristalino, às vezes, é chamado de safira, quando relativamente puro, e rubi, quando contém Cr_2O_3 suficiente em solução sólida para fornecer uma cor vermelha característica devida aos íons de Cr^{3+}. (Lembre-se da discussão sobre cor na Seção 16.2.) O laser de rubi é ilustrado na Figura 16.13. O rubi é iluminado por fótons com comprimento de onda de 560 nm a partir da lâmpada pulsada de xenônio ao redor dele, excitando os elétrons nos íons de Cr^{3+} de seus estados fundamentais para um estado excitado (Figura 16.14). Embora alguns elétrons possam decair diretamente de volta ao estado fundamental, outros decaem para um estado metaestável, intermediário, como mostra

* C. H. Townes e A. L. Schawlow, U. S. Patent 2.929.922, 22 de março de 1960.

a Figura 16.14, onde podem residir por até 3 ms antes de decair para o estado fundamental. O intervalo de tempo de 3 ms é suficientemente longo para que vários íons de Cr^{3+} possam residir nesse estado metaestável, porém excitado, simultaneamente. Então, um decaimento inicial, espontâneo, para o estado fundamental por alguns desses elétrons produz emissões de fótons que disparam uma avalanche de emissões dos elétrons restantes no estado metaestável.

Um esquema da seqüência geral da emissão estimulada e da amplificação de luz é mostrado na Figura 16.15. Observe que uma extremidade do cristal de rubi cilíndrico é totalmente prateada e a outra extremidade o é parcialmente. Os fótons podem ser emitidos em todas as direções, mas aqueles que se propagam quase paralelamente ao eixo maior do cristal de rubi são os que contribuem para o efeito laser. Em geral, o feixe de luz é refletido para a frente e para trás ao longo do cristal, e sua intensidade aumenta à medida que mais emissões são estimuladas. O resultado disso é um pulso de laser de alta intensidade, coerente e altamente colimado, transmitido pela extremidade parcialmente prateada. O único valor do comprimento de onda resultante (**monocromático**), 694,3 nm, está na extremidade próximo ao vermelho do espectro visível.

Semicondutores como o arseneto de gálio também podem se tornar lasers úteis. Nesse caso, os fótons de luz visível são produzidos pela recombinação de elétrons e buracos através do espaçamento entre as bandas de energia, seguindo a produção de pares elétron–buraco por uma aplicação de uma diferença de potencial elétrico (lembre-se da Figura 15.9). O espaçamento entre as bandas, E_g, precisa estar em um intervalo apropriado para que o comprimento de onda do fóton resultante esteja na região visível de 400 nm a 700 nm. O comprimento de onda do fóton pode ser determinado modificando-se a Equação 16.3, fornecendo

$$\lambda = hc/E_g \qquad (16.8)$$

A Tabela 16.4 resume diversos tipos de lasers comerciais. Os lasers têm sido construídos a partir de centenas de materiais, gerando emissões em milhares de comprimentos de onda diferentes em laboratórios no mundo inteiro. Lasers comerciais muito usados tendem a ser relativamente fáceis de operar,

Figura 16.14 Ilustração esquemática do mecanismo para a excitação e decaimento de elétrons de um íon de Cr^{3+} em um laser de rubi. Embora um elétron no estado fundamental possa ser promovido para diversos estados excitados, somente o decaimento final do metaestável para o estado fundamental produz fótons de laser com comprimento de onda de 694,3 nm. Um tempo de residência de até 3 ms no estado metaestável permite que um grande número de íons de Cr^{3+} emitam juntos produzindo um grande pulso de luz. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4: *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

Figura 16.13 Ilustração esquemática de um laser de rubi. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4: *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

Tabela 16.4 Alguns lasers comerciais importantes

Laser	Comprimentos de onda (μm)	Tipo e potência de saída
Gás		
He–Ne	0,5435–3,39	CW,[a] 1–50 mW
Líquido		
Corante	0,37–1,0	CW,[a] até alguns watts
Corante	0,32–1,0	Pulsado, até dezenas de watts
Vidro		
Silicato de Nd	1,061	Pulsado, até 100 W
Estado sólido		
Rubi	0,694	Pulsado, até alguns watts
Semicondutor		
InGaAsP	1,2–1,6	CW,[a] até 100 mW

Fonte: Dados de J. Hecht, in *Electrical Engineering Handbook*, R. Dorf, Ed., Flórida: CRC Press, 1993.

[a] CW = Ondas contínuas

de alta potência e energeticamente eficientes (onde uma conversão de 1% da energia de entrada em luz é considerada boa). O meio usado para se produzir laser pode ser gás, líquido, vidro ou sólido cristalino (isolante ou semicondutor). A potência de um laser comercial, de feixe contínuo, pode variar de microwatts a 25 kW e até mais de um megawatt em aplicações militares. Os lasers pulsados geram potência de pico muito mais alta, mas a níveis comparáveis aos lasers contínuos quando se realiza uma média temporal. A maioria dos lasers a gás e de estado sólido emite os feixes com um baixo ângulo de divergência, de aproximadamente um miliradiano, enquanto os lasers semicondutores normalmente produzem feixes que se espalham por um ângulo de 20 a 40 graus. O princípio do laser não está confinado ao espectro visível, e alguns lasers emitem radiação na região do infravermelho, ultravioleta e, até mesmo, na região dos raios X. Os lasers são fontes de luz para diversos sistemas de comunicação ópticos. Devido à natureza altamente coerente do feixe, os lasers podem ser usados para medições de distância com alta precisão. Os feixes de laser focalizados podem fornecer aquecimento local para cortar, soldar e até mesmo para procedimentos cirúrgicos.

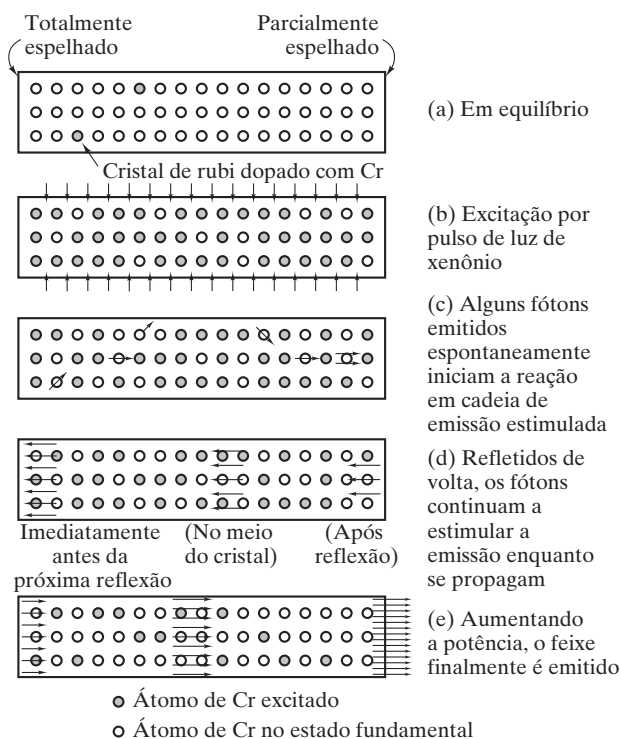



Figura 16.15 Esquema da emissão estimulada e amplificação de luz em um laser de rubi. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4: *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

FIBRAS ÓPTICAS

Conforme discutimos nos capítulos de 11 a 14, a substituição de metais por não-metais tornou-se fundamental para os materiais estruturais. Um fenômeno semelhante ocorreu na área de telecomunicações, embora por motivos muito diferentes. Uma revolução importante nesse campo ocorreu com a transição do cabo de metal tradicional para as fibras ópticas de vidro (Figura 16.16). Embora Alexander Graham Bell tenha transmitido a fala a várias centenas de metros por um feixe de luz pouco depois de sua invenção do telefone, a tecnologia não permitiu a aplicação prática, em grande escala, desse conceito por quase um século. A chave para o renascimento dessa técnica foi a invenção do laser em 1960. Por volta de 1970, os pesquisadores na Corning Glass Works desenvolveram uma **fibra óptica** com uma perda de 20 dB/km em um comprimento de onda de 630 nm (dentro da faixa visível). Em meados da década de 1980, fibras de sílica foram desenvolvidas com perdas de apenas 0,2 dB/km em 1,6 μm (na faixa do infravermelho). Como resultado, as conversas por telefone e qualquer outra forma de dados digitais podem ser transmitidas como pulsos de luz laser em vez dos sinais elétricos usados nos cabos de cobre. As fibras de vidro são excelentes exemplos de **materiais fotônicos**, em que a transmissão do sinal ocorre por fótons, em vez dos elétrons nos materiais eletrônicos.

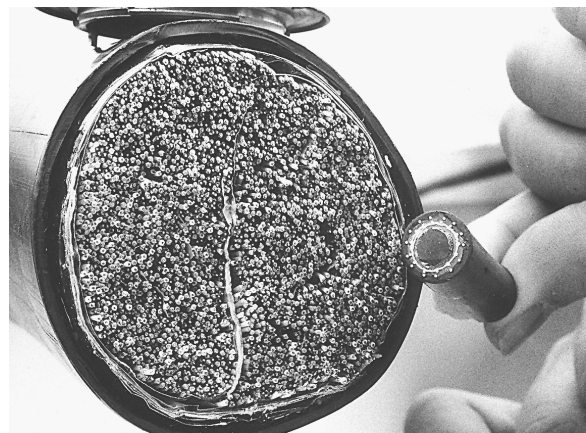



Figura 16.16 O pequeno cabo à direita contém 144 fibras de vidro e pode transportar mais de três vezes o número de conversas telefônicas do cabo de fio de cobre tradicional (e muito maior) à esquerda. (Cortesia do *San Francisco Examiner*.)

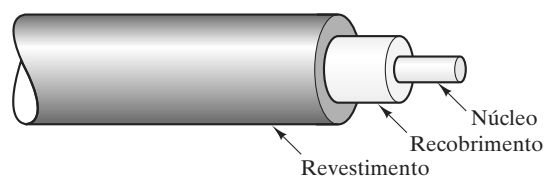



Figura 16.17 Esquema da configuração coaxial das fibras ópticas comerciais.

Grupos de fibra de vidro, do tipo ilustrado na Figura 16.16, entraram em uso comercial pela Bell Systems em meados da década de 1970. Custo e tamanho reduzidos, combinados com uma capacidade enorme de transmissão de dados, ocasionaram um crescimento rápido na construção de sistemas ópticos de comunicação. Agora, praticamente todas as telecomunicações são transmitidas dessa maneira. Dez bilhões de bits digitais podem ser transmitidos por segundo ao longo de uma fibra óptica em um sistema contemporâneo, transportando dezenas de milhares de ligações telefônicas.

Conforme indicamos no Exemplo de Problema 16.2, a luz pode se propagar ao longo de uma fibra de vidro com grande eficiência por causa da reflexão interna total e nenhuma perda devida à refração para o ambiente ao redor. Essa ocorrência foi considerada uma conseqüência direta do ângulo de incidência crítico para a luz que passa de um meio com índice de refração maior para um meio com índice de refração menor. Por uma questão prática, as fibras ópticas comerciais não são apenas vidro puro. O vidro forma um núcleo embutido em um recobrimento que, por sua vez, é coberto por um revestimento (Figura 16.17). Os sinais de pulso de luz passam pelo núcleo. O recobrimento é feito de um vidro com índice de refração menor, que fornece o fenômeno da reflexão interna total, semelhantemente ao observado no Exemplo de Problema 16.2, embora o ângulo crítico seja maior, pois o índice de refração do recobrimento é muito mais próximo do índice do núcleo do que o do ar. O revestimento protege o núcleo e o recobrimento contra danos ambientais.

O núcleo é feito de um vidro de sílica de alta pureza, com diâmetros variando desde 5 μm até 100 μm. A Figura 16.18 mostra três configurações comuns para as fibras ópticas comerciais. A Figura 16.18a mostra a **fibra com índice em degrau**, que possui um núcleo grande (até 100 μm) e uma queda abrupta do índice de refração na interface núcleo/recobrimento. Aqueles feixes de luz que seguem trajetórias em ziguezague diferentes ao longo do núcleo levam tempos diferentes para percorrer toda a fibra. Esse fenômeno leva a um alargamento do pulso de luz e limita o número de pulsos que podem ser transmitidos por segundo. Esse tipo de fibra é mais apropriado para distâncias de transmissão relativamente pequenas, como em endoscópios médicos.

Figura 16.18 Esquema dos desenhos de fibra óptica para (a) índice em degrau, (b) índice gradual e (c) monomodo.

A Figura 16.18b mostra a **fibra com índice gradual**, onde uma variação parabólica no índice de refração dentro do núcleo (produzido por adições sistemáticas de outros formadores de vidro, como B_20_3 e $Ge0_2$, ao vidro de sílica) resulta em trajetórias helicoidais, em vez de ziguezague. Feixes percorrendo diversas trajetórias chegam a um receptor quase ao mesmo tempo que o feixe se propaga ao longo do eixo da fibra. (Observe que o caminho ao longo do eixo de fibra é mais curto, porém mais lento, devido ao índice de refração maior próximo ao centro.) O pulso digital é, então, menos distorcido, permitindo uma densidade maior de transmissão de informações. Essas fibras são muito usadas para redes locais.

A Figura 16.18c mostra a **fibra monomodo** com um núcleo estreito (entre 5 μm e 8 μm), no qual a luz se propaga em grande parte paralelamente ao eixo da fibra com pouca distorção do pulso digital. Monomodo refere-se à trajetória essencialmente única, axial e à forma de pulso não-distorcida correspondente. Por outro lado, os desenhos com índices de refração em degrau e gradual são chamados de multimodo. As fibras em monomodo único são usadas em milhões de quilômetros de fibra nas redes de telefone e TV a cabo.

TELAS DE CRISTAL LÍQUIDO

Os polímeros de cristal líquido fogem das definições convencionais das estruturas cristalinas e não-cristalinas. A Figura 16.19 ilustra seu caráter distinto. Composto de moléculas em forma de bastões estendidos e rígidos, as moléculas de cristal líquido são altamente alinhadas até mesmo quando fundidas. Sob solidificação, o alinhamento molecular é mantido com estruturas de domínio que possuem espaçamentos intermoleculares característicos. O principal uso desses polímeros ímpares é nas **telas de cristal líquido** (LCDs), características familiares de diversos mostradores digitais, especialmente em relógios digitais e computadores portáteis. Nesse sistema, um cristal líquido fundido à temperatura ambiente é colocado entre duas placas de vidro (cobertas com um filme transparente, eletricamente condutor). Elementos formadores de caracteres de número/letra são

gravados na face da tela. Uma diferença de potencial aplicada sobre as regiões de formação de caractere quebra a orientação das moléculas do cristal líquido, criando um escurecimento do material e produzindo um caractere visível.

FOTOCONDUTORES

Na Figura 15.9, vimos que a energia térmica pode promover elétrons em semicondutores da banda de valência para a banda de condução, criando um elétron de condução e um buraco na banda de valência. Outras formas de fornecimento de energia também podem provocar a promoção de elétrons. Quando um semicondutor é bombardeado por luz com fótons de energias iguais ou maiores que o espaçamento entre as bandas, um par elétron–buraco pode ser produzido por cada fóton (Figura 16.20). Esses **fotocondutores** são mais bem ilustrados pelos medidores de luz fotográficos. A corrente induzida pelo fóton é uma função direta da intensidade da luz incidente (número de fótons) que atinge o medidor por unidade de tempo. (Os lasers semicondutores como o GaAs, discutido anteriormente nesta seção, usavam um princípio de fotocondução, mas dependiam da recombinação dos pares elétron–buraco para produzir os fótons de laser.) O sulfeto de cádmio, CdS, é bastante usado em medidores de luz fotográficos.

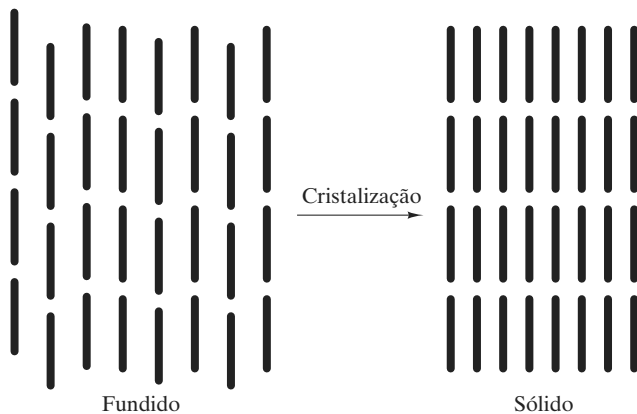



Figura 16.19 Esquema da configuração estrutural ímpar dos polímeros de cristal líquido.

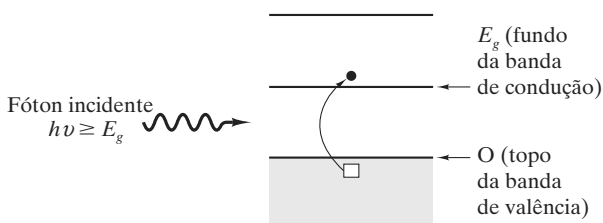



Figura 16.20 Esquema da fotocondução.

EXEMPLO DE PROBLEMA 16.6

Com relação a um laser semicondutor GaAs, calcule o comprimento de onda do fóton que corresponde ao espaçamento entre as bandas de energia do GaAs dado na Tabela 15.5.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 16.8 e o espaçamento entre as bandas do GaAs da Tabela 15.5, temos

$$\lambda = hc/E_g$$
$$= ([6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J·s}][3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s}]/[1{,}47\ \text{eV}])$$
$$\times\ (6{,}242 \times 10^{18}\ \text{eV/J})$$
$$= 844 \times 10^{-9}\ \text{m} = 844\ \text{nm}.$$

Nota: Esse comprimento de onda está na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Variações na temperatura e na composição química do semicondutor podem ser usadas para aumentar o espaçamento entre as bandas, reduzindo, assim, o comprimento de onda para a região da luz visível.

EXEMPLO DE PROBLEMA 16.7

Em relação ao Exemplo de Problema 16.2, calcule o ângulo de incidência crítico, θ_c, em uma fibra com índice em degrau para um feixe de luz que vai de um núcleo de fibra de vidro (com índice de refração, n = 1,470) para o recobrimento (com n = 1,460).

SOLUÇÃO

Neste caso, a Equação 16.4 tem a forma

$$\frac{\text{sen}\ \theta_i}{\text{sen}\ \theta_r} = \frac{\upsilon_{\text{núcleo}}}{\upsilon_{\text{recobrimento}}} = \frac{n_{\text{recobrimento}}}{n_{\text{núcleo}}}$$

Na condição crítica,

$$\frac{\text{sen}_c}{\text{sen}\ 90} = \frac{n_{\text{recobrimento}}}{n_{\text{núcleo}}}$$

ou

$$\theta_c = \text{arcsen}\frac{n_{\text{recobrimento}}}{n_{\text{núcleo}}}$$
$$= \text{arcsen}\left(\frac{1{,}460}{1{,}479}\right) = 83{,}3^{\text{o}}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 16.8

Calcule o comprimento de onda máximo do fóton necessário para produzir um par elétron–buraco no fotocondutor CdS usando o espaçamento entre as bandas de energia dado na Tabela 15.5.

SOLUÇÃO

Assim como no Exemplo de Problema 16.6, podemos relacionar o espaçamento entre as bandas e o comprimento de onda usando a Equação 16.8. Combinando com o espaçamento da Tabela 15.5, temos

$$\lambda = hc/E_g$$
$$= ([6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J·s}][3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m/s}]/[2{,}59\ \text{eV}])$$
$$\times (6{,}242 \times 10^{18}\ \text{eV/J})$$
$$= 479 \times 10^{-9}\ \text{m} = 479\ \text{nm}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 16.6

Conforme observamos no Exemplo de Problema 16.6, os espaçamentos entre as bandas nos semicondutores são uma função da composição. Acrescentando um pouco de GaP ao GaAs, o espaçamento pode ser aumentado para 1,78 eV. Calcule o comprimento de onda do fóton de laser que corresponde a esse espaçamento maior entre as bandas.

PROBLEMA PRÁTICO 16.7

No Exemplo de Problema 16.7, encontramos o ângulo de incidência crítico para um feixe de luz que vai do núcleo de uma fibra de vidro para seu recobrimento. Calcule o ângulo de incidência crítico para uma fibra monomodo onde o índice de refração do núcleo é $n = 1{,}460$, e o índice de refração do recobrimento é ligeiramente menor, $n = 1{,}458$.

PROBLEMA PRÁTICO 16.8

Repita o cálculo do comprimento de onda do Exemplo de Problema 16.8 para um fotocondutor de ZnSe com um espaçamento entre as bandas de 2,67 eV.

RESUMO

As aplicações em engenharia de muitos materiais dependem de seu comportamento óptico, seja na região da luz visível do espectro eletromagnético (comprimentos de onda de 400 a 700 nm) ou nas regiões ultravioleta e infravermelho próximas. Muitas propriedades ópticas são mais facilmente ilustradas pelo modo como a luz visível interage com o vidro comum, embora essas propriedades, geralmente, também se apliquem igualmente bem a diversas cerâmicas cristalinas e polímeros orgânicos. O índice de refração (n) possui um forte efeito sobre a aparência subjetiva de um sólido transparente ou um revestimento, e n está relacionado à refletância da superfície por meio da fórmula de Fresnel. A rugosidade da superfície determina as quantidades relativas de reflexão especular e difusa. A transparência é limitada pela natureza dos poros ou partículas de uma segunda fase, que servem como centros espalhadores. A cor é produzida pela absorção seletiva de certos intervalos de comprimentos de onda no espectro da luz visível. A luminescência, como a cor, é um subproduto da absorção de fótons, nesse caso envolvendo a reemissão de fótons de luz visível. A reemissão rápida é chamada de fluorescência e, para tempo maiores, o fenômeno é chamado de fosforescência. A condutividade elétrica dos metais leva à sua opacidade e refletividade características. Alguma dependência da refletividade com o comprimento de onda em um metal poderá gerar uma cor característica.

Em décadas recentes, diversos materiais ópticos deixaram de ser curiosidades de laboratório para se tornarem componentes importantes da tecnologia moderna. Um exemplo dramático é o laser, que pode fornecer um feixe de luz de alta intensidade, coerente, monocromático e altamente colimado. Os lasers são bastante utilizados em produtos que variam desde sistemas ópticos de comunicação até ferramentas cirúrgicas. As fibras ópticas, que fornecem a transmissão em alta eficiência de sinais de luz digitais, são excelentes exemplos de materiais fotônicos. Diversas configurações de fibras são usadas em uma grande variedade de aplicações, incluindo praticamente toda a telecomunicação moderna. As telas de cristal líquido bastante usadas em relógios digitais e computadores portáteis são o resultado de novos sistemas poliméricos que fogem das definições convencionais dos materiais cristalinos e não-cristalinos. Os fotocondutores, como os medidores de luz fotográficos, são semicondutores nos quais pares elétron–buraco são produzidos pela exposição a fótons de luz.

PRINCIPAIS TERMOS

brilho superficial (376)
coerente (380)
cor (377)
corante (378)
diagrama polar (376)
eletroluminescência (378)
fibra com índice em degrau (383)
fibra com índice gradual (383)
fibra monomodo (383)
fibra óptica (382)
fluorescência (378)
fórmula de Fresnel (375)

REFERÊNCIAS

DOREMUS, RH. *Glass Science*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

DORF, RC. *Electrical Engineering Handbook*, 2. ed., Flórida: CRC Press, 2000.

KINGERY, WD; BOWEN, HK; UHLMANN, DR. *Introduction to Ceramics*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1976.

MARK, HF e outros (eds.). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2. ed., vols. 1–7, Vol. Índice, Vol. Suplementar, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1985–1989.

PROBLEMAS

16.1 • Luz visível

16.1. Um laser de rubi produz um feixe de fótons monocromáticos com um comprimento de onda de 694,3 nm. Calcule a **(a)** freqüência dos fótons e a **(b)** energia dos fótons correspondentes.

16.2. Dado que a permeabilidade magnética do vácuo é $4\pi \times 10^{-7}$N/A^2, use as constantes e os fatores de conversão do Apêndice 3 para provar a qualidade da Equação 16.1.

16.2 • Propriedades ópticas

16.3. Por qual porcentagem o ângulo de incidência crítico de um vidro 'cristal' que contém óxido de chumbo (com $n = 1{,}7$) difere do ângulo do vidro de sílica comum?

16.4. Qual seria o ângulo de incidência crítico para a transmissão de luz do Al_2O_3 monocristalino no interior de um revestimento de vidro de sílica?

•16.5. (a) Considere uma cerâmica de ortoclásio translúcida com um fino revestimento de vidro ortoclásio (esmalte). Qual é o ângulo de incidência máximo na interface cerâmica-esmalte para garantir que um observador possa ver qualquer luz visível transmitida através do produto (em uma atmosfera de ar)? (Considere apenas a transmissão especular através da cerâmica.) **(b)** A resposta da parte (a) mudaria se o revestimento de esmalte fosse eliminado? Explique rapidamente. **(c)** A resposta da parte (a) mudaria se o produto fosse um vidro de ortoclásio com um fino revestimento translúcido de ortoclásio cristalizado? Explique rapidamente.

16.6. Por qual porcentagem a refletância de um vidro 'cristal' que contém óxido de chumbo (com $n = 1{,}7$) difere da refletância do vidro de sílica puro?

16.7. O vidro de sílica é constante e incorretamente chamado de quartzo. Esse erro é resultado da abreviação do termo tradicional *quartzo fundido*, que descrevia a técnica original de fabricar vidro de sílica fundindo pó de quartzo. Qual é o erro percentual no cálculo da refletância do vidro de sílica usando-se o índice de refração do quartzo?

16.8. Para um disco de Al_2O_3 monocristalino usado em um dispositivo óptico de precisão, calcule **(a)** o ângulo de refração para um feixe de luz incidente do vácuo em $\theta_i = 30°$, e **(b)** a fração de luz transmitida para o Al_2O_3 nesse ângulo.

16.9. Calcule o ângulo de incidência crítico para a interface ar–náilon 66.

16.10. Calcule o ângulo crítico se a água ($n = 1{,}333$) substituísse o ar no Problema 16.9.

16.11. Veremos, no Capítulo 19, que os polímeros são suscetíveis a danos causados pela luz ultravioleta. Calcule o comprimento de onda da luz ultravioleta necessária para quebrar a ligação simples C–C. (As energias de ligação são dadas na Tabela 2.2.)

16.12. Repita o Problema 16.11 para a ligação dupla C=C.

16.13. O fóton de luz visível de energia mais alta é a luz de comprimento de onda mais curto na extremidade do azul no espectro. Quantas vezes maior é a energia do fóton de raios X do CuK_α usada na Seção 3.7 para a análise da estrutura cristalina? (Observe o Exemplo de Problema 16.5.)

16.14. O fóton de luz visível de menor energia é a luz de maior comprimento de onda na extremidade do vermelho do espectro. Quantas vezes essa energia é maior que a de um fóton típico de microondas com um comprimento de onda de 10^7 nm?

16.15. Por qual fator a energia de um fóton de luz visível vermelha ($\lambda = 700$ nm) é maior que a de um fóton de luz infravermelha com $\lambda = 5$ μm?

16.16. Qual é o intervalo das energias dos fótons absorvidos no vidro azul da Figura 16.10?

16.3 • Sistemas e dispositivos ópticos

16.17. Conforme observamos no Exemplo de Problema 16.6, o espaçamento entre as bandas de energia dos semicondutores é uma função da temperatura. Calcule o comprimento de onda do fóton de laser que corresponde ao espaçamento do GaAs na temperatura do nitrogênio líquido (77K), $E_g = 1{,}508$ eV.

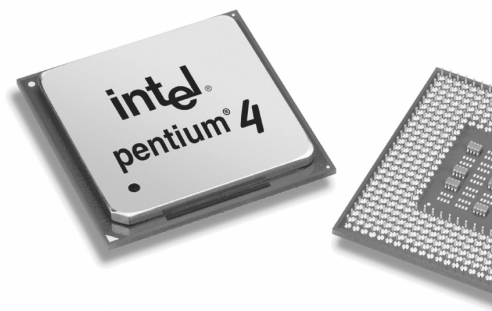
16.18. No Problema Prático 16.6, as mudanças na composição química alteraram os comprimentos de onda do fóton de laser emitido. Por uma questão prática, GaAs e GaP são solúveis em todas as proporções, e o espaçamento entre as bandas de energia aumenta de forma aproximadamente linear com as adições molares de GaP. O espaçamento entre as bandas do GaP puro é de 2,25 eV. Calcule a fração molar de GaP exigida para produzir o espaçamento de 1,78 eV descrito no Problema Prático 16.6.

16.19. Para uma fibra monomodo com um índice de refração do núcleo de $n = 1{,}460$, quanto tempo será preciso para que um único pulso de luz percorra uma distância de 1 quilômetro ao longo de uma linha de televisão a cabo?

16.20. Para uma fibra com índice em degrau, com um índice de refração do núcleo de $n = 1{,}470$, quanto tempo será preciso para que um único pulso de luz percorra uma distância de 1 metro ao longo de um endoscópio usado para inspecionar a parede do estômago de um paciente?

16.21. Para que intervalo de comprimentos de onda da luz visível o ZnTe, com um espaçamento entre as bandas de 2,26 eV, seria um fotocondutor?

16.22. Repita o Problema 16.21 para o CdTe, que possui um espaçamento de 1,50 eV.

Capítulo 17 Materiais semicondutores

O microprocessador moderno é a aplicação mais avançada de materiais semicondutores embutidos em um encapsulamento de materiais estruturais convencionais. Esses processadores com um avançado sistema de barramento de 800 MHz contêm mais de 40 milhões de transistores em um único chip de silício. (Cortesia da Intel.)

Na Parte II deste livro, discutimos as quatro categorias de materiais estruturais. No Capítulo 15, identificamos um quinto tipo de material de engenharia, os semicondutores, importantes por suas propriedades elétricas, em vez das mecânicas. As estruturas cristalinas dos semicondutores comuns foram apresentadas na Seção 3.5. No Capítulo 15, a natureza da semicondução foi apresentada pela discussão dos *semicondutores elementares intrínsecos*, como o silício livre de impurezas. Neste capítulo, estendemos a discussão para incluir uma série de outros materiais semicondutores. Veremos os *semicondutores elementares extrínsecos*, como o silício 'dopado' com uma pequena quantidade de boro. A natureza da impureza adicionada determina a natureza da semicondução: ou tipo *n* (com portadores de carga predominantemente negativos) ou tipo *p* (com portadores de carga predominantemente positivos). Os principais semicondutores elementares vêm do grupo IV A da tabela periódica. *Semicondutores compostos* são compostos tipo cerâmica, formados por combinações de elementos aglomerados em torno do grupo IV A. Embora a maioria dos semicondutores seja de cristais de alta qualidade, alguns *semicondutores amorfos* estão disponíveis comercialmente. O processamento de semicondutores tem sido refinado para um nível excepcional de controle estrutural e químico. Este é um texto sobre materiais, e não sobre eletrônica, mas, para avaliar melhor as aplicações dos semicondutores, apresentaremos uma breve discussão sobre dispositivos.

17.1 Semicondutores elementares intrínsecos

Alguns elementos da tabela periódica possuem valores intermediários de condutividade em comparação com metais com alta condutividade e os isolantes com baixa condutividade (cerâmicas, vidros e polímeros). Os princípios dessa semicondução inerente, ou **semicondução intrínseca**, nos sólidos elementares (basicamente livres de impurezas) foram fornecidos no Capítulo 15. Para resumir, a condutividade (σ) de um sólido é a soma das contribuições dos portadores de carga negativa e positiva,

$$\sigma = n_n q_n \mu_n + n_p q_p \mu_p \qquad (15.6)$$

onde n é densidade de carga, q é a carga de um único portador, e μ é a mobilidade do portador. Os subscritos n e p referem-se a portadores de carga negativa e positiva, respectivamente. Para um sólido como o silício elementar, a condução resulta da promoção térmica de elétrons de uma banda de valência preenchida para uma banda de condução vazia. Nesse caso, os elétrons são os portadores da carga negativa. A remoção dos elétrons da banda de valência produz buracos, que são portadores de carga positiva. Como a densidade dos **elétrons de condução** (n_n) é idêntica à densidade dos buracos (n_p), podemos reescrever a Equação 15.6 como

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \qquad (15.14)$$

onde n é agora a densidade dos elétrons de condução e os subscritos e e h referem-se a elétrons e buracos, respectivamente. Esse esquema de condução geral é possível devido ao espaçamento relativamente pequeno entre as bandas de energia e as bandas de valência e condução no silício (veja a Figura 15.9).

Na Seção 15.3, descobrimos que a condutividade dos condutores metálicos diminuía com o aumento da temperatura. Por outro lado, a condutividade dos semicondutores aumenta com o aumento da temperatura (Figura 17.1). O motivo para essa tendência oposta pode ser entendido examinando-se a Figura 15.9. O número de portadores de carga depende da sobreposição das 'caudas' da curva da função de Fermi com as bandas de valência e condução. A Figura 17.2 ilustra como o aumento da temperatura estende a função de Fermi, aumentando a sobreposição (ou seja, mais portadores de carga). A dependência específica com a temperatura da condutividade dos semicondutores [ou seja, $\sigma(T)$] segue um mecanismo de ativação térmica, como sugerem as ilustrações nas figuras 15.9 e 17.2.

Para esse mecanismo, a densidade de portadores aumenta exponencialmente com a temperatura; ou seja,

$$n \propto e^{-E_g/2kT} \qquad (17.1)$$

onde E_g é o espaçamento entre as bandas de energia, k é a constante de Boltzmann, e T, é a temperatura absoluta. Essa equação é outra ocorrência do comportamento de Arrhenius (Seção 5.1). Observe que a Equação 17.1 difere ligeiramente da forma geral de Arrhenius dada pela Equação 5.1. Existe um fator 2 no expoente da Equação 17.1, que surge do fato de que cada promoção térmica de um elétron produz dois portadores de carga — um par elétron–buraco.

Retornando à Equação 15.14, vemos que $\sigma(T)$ é determinada pela dependência com a temperatura de μ_e e μ_h, assim como n. Da mesma forma que os condutores metálicos, μ_e e μ_h diminuem ligeiramente com o aumento da temperatura. No entanto, o crescimento exponencial de n domina a dependência global de σ com a temperatura, permitindo-nos escrever

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \qquad (17.2)$$

onde σ_0 é uma constante pré-exponencial do tipo associado às Equações de Arrhenius (Seção 5.1). Tomando o logaritmo de cada lado da Equação 17.2, obtemos

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k}\frac{1}{T} \qquad (17.3)$$

que indica que um gráfico semilog de ln σ *versus* T^{-1} fornece uma linha reta com uma inclinação $-E_g/2k$. A Figura 17.3 demonstra essa linearidade com os dados da Figura 17.1 redesenhados em um gráfico de Arrhenius.

Os semicondutores elementares intrínsecos do grupo IV A da tabela periódica são o silício (Si), o germânio (Ge) e o estanho (Sn). Essa lista é notavel-

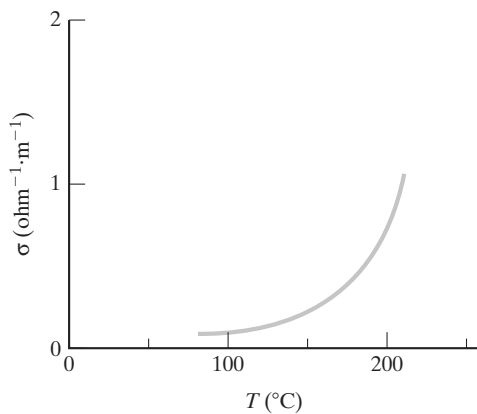



Figura 17.1 Variação da condutividade elétrica com a temperatura para o silício semicondutor. Compare com o comportamento mostrado para os metais na Figura 15.10. (Esse gráfico é baseado nos dados das Tabela 17.1 usando as equações 15.14 e 17.2.)

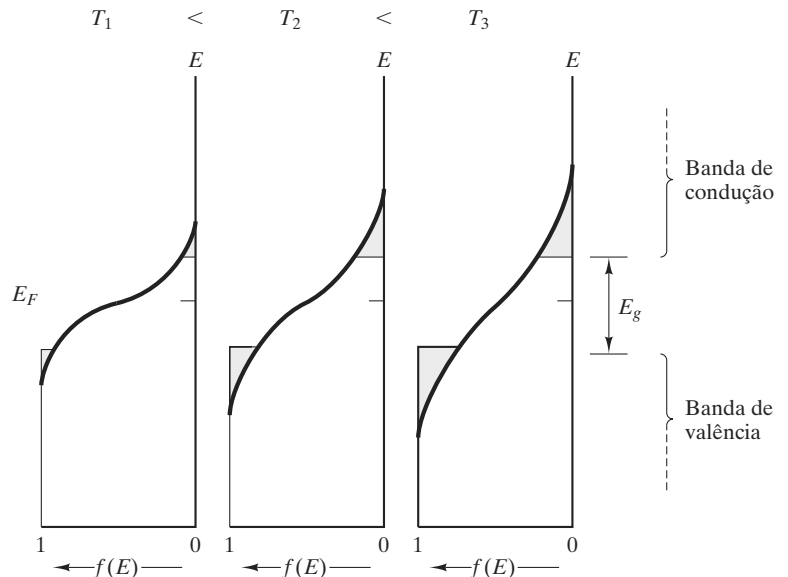



Figura 17.2 Ilustração esquemática de como o aumento da temperatura aumenta a sobreposição da função de Fermi, $f(E)$, com as bandas de condução e valência fornecendo números cada vez maiores de portadores de carga. (Observe também a Figura 15.9.)

mente simples. Nenhum nível de impureza precisa ser especificado, pois esses materiais são preparados propositadamente com um grau excepcionalmente alto de pureza. O papel das impurezas será tratado na próxima seção. Os três materiais são membros do grupo IV A da tabela periódica e possuem valores baixos de E_g. Embora essa lista seja pequena, ela possui enorme importância para a tecnologia moderna. O silício é para a indústria eletrônica o que o aço é para as indústrias automobilística e da construção. Pittsburgh é a 'Cidade do Aço', e o vale de Santa Clara, na Califórnia, outrora conhecido pela agricultura, agora é conhecido como o 'Vale do Silício', devido ao importante desenvolvimento da tecnologia na região.

Alguns elementos nas vizinhanças do grupo IV A (por exemplo, B do grupo III A e Te do grupo VI A) também são semicondutores. No entanto, os exemplos predominantes de importância comercial são Si e Ge, do grupo IV A. O estanho cinzento (Sn) se transforma em estanho branco a 13 ºC. A transformação de cúbica do diamante para uma estrutura tetragonal próximo à temperatura ambiente impede que o estanho cinzento tenha qualquer aplicação útil em dispositivos.

A Tabela 17.1 fornece valores de espaçamento entre as bandas (E_g), mobilidade eletrônica (μ_e), mobilidade de buracos (μ_h) e densidade de elétrons de condução à temperatura ambiente (n) para dois semicondutores elementares intrínsecos. Como as mobilidades não são uma função forte da composição, esses valores também se aplicarão aos semicondutores ligeiramente impuros, extrínsecos, a serem discutidos na próxima seção.

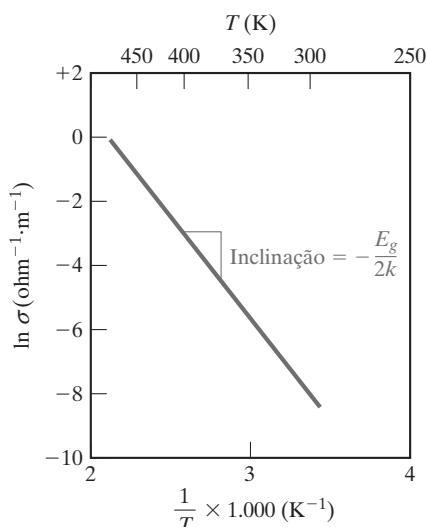



Figura 17.3 Gráfico de Arrhenius dos dados de condutividade elétrica para o silício fornecidos na Figura 17.1. A inclinação do gráfico é $-E_g/2k$.

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.1

Para cada 10^{14} átomos no silício puro, 28 átomos de Si fornecem um elétron de condução. Se n for a densidade de elétrons de condução, qual será o valor de n?

SOLUÇÃO

Primeiro, calculamos a densidade atômica usando dados do Apêndice 1:

$$\rho_{Si} = 2{,}33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ com uma massa atômica} = 28{,}09 \text{ uma,}$$

ou

$$\rho = 2{,}33 \frac{g}{\text{cm}^3} \times 10^6 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ átomo g}}{28{,}09\text{g}} \times 6{,}023 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{átomo g}}$$

$$= 50{,}0 \times 10^{27} \text{ átomos/m}^3.$$

Então,

$$n = \frac{28 \text{ elétrons de condução}}{10^{14} \text{ átomos}} \times 50{,}0 \times 10^{27} \text{ átomos/m}^3$$

$$= 14 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$$

Nota: Este problema é o contrário do Exemplo de Problema 15.13. O resultado para n é mostrado nas tabelas 15.5 e 17.1.

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.2

Calcule a condutividade do germânio a 200 ºC.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 15.14,

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h).$$

Usando os dados da Tabela 15.5, temos

$$\sigma_{300\text{ K}} = (23 \times 10^{18} \text{ m}^{-3})(1{,}6 \times 10^{-19} \text{ C})(0{,}364 + 0{,}190) \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$$

$$= 2{,}04 \ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Tabela 17.1 Propriedades elétricas para alguns semicondutores elementares intrínsecos em temperatura ambiente (300 K).

Grupo	Semicondutor	E_g (eV)	μ_e [m²/(V · s)]	μ_h [m²/(V · s)]	$n_e (= n_h)$ (m⁻³)
IV A	Si	1,107	0,140	0,038	14×10^{15}
	Ge	0,66	0,364	0,190	23×10^{18}

Fonte: Dados de W. R. Runyan e S. B. Watelski, em *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper (ed.), Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1970.

Da Equação 17.2,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT}.$$

Para obter σ_0,

$$\sigma_0 = \sigma_e^{+E_g/2kT}.$$

Novamente, usando dados da Tabela 15.5, obtemos

$$\sigma_0 = (2{,}04\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) e^{+(0{,}66\ \text{eV})/2(86{,}2\times10^{-6}\ \text{eV/K})(300\ \text{K})}$$

$$= 7{,}11 \times 10^5\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Então,

$$\sigma_{200\,°C} = (7{,}11 \cdot 10^5\ \Omega^{-1} \times \text{m}^{-1}) e^{-(0{,}66\ \text{eV})/2(86{,}2\times10^{-6}\ \text{eV/K})(473\ \text{K})}$$

$$= 217\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.3

Você precisa caracterizar um novo semicondutor. Se sua condutividade a 20 ºC for 250 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ e a 100 ºC for 1.100 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, qual será seu espaçamento entre as bandas de energia, E_g?

SOLUÇÃO

Da Equação 17.3,

$$\ln \sigma_{T_1} = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k}\frac{1}{T_1} \quad \text{(a)}$$

e

$$\ln \sigma_{T_2} = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k}\frac{1}{T_2} \quad \text{(b)}.$$

Subtraindo (b) de (a), temos

$$\ln \sigma_{T_1} - \ln \sigma_{T_2} = \ln \frac{\sigma_{T_1}}{\sigma_{T_2}} = -\frac{E_g}{2k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Então,

$$-\frac{E_g}{2k} = \frac{\ln(\sigma_{T_1}/\sigma_{T_2})}{1/T_1 - 1/T_2}$$

ou

$$E_g = \frac{(2k)\ln(\sigma_{T_2}/\sigma_{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2}.$$

Considerando T_1 = 20 ºC (= 293 K) e T_2 = 100 ºC (= 373 K), temos

$$E_g = \frac{(2\times 86{,}2\times10^{-6}\ \text{eV/K})\ln(1.100/250)}{\frac{1}{373}\text{K}^{-1} - \frac{1}{293}\text{K}^{-1}}$$

$$= 0{,}349\ \text{eV}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 17.1

No Exemplo de Problema 17.1, calculamos a densidade de elétrons de condução no silício. O resultado está de acordo com os dados das tabelas 15.5 e 17.5. No Problema 15.43, foi calculada a fração dos átomos de germânio que contribui com elétrons de condução em temperatura ambiente. Faça um cálculo semelhante para o germânio a 150 ºC. (Ignore o efeito da expansão térmica do germânio.)

PROBLEMA PRÁTICO 17.2

(a) Calcule a condutividade do germânio a 100 ºC, e **(b)** desenhe a condutividade no intervalo de 27 a 200 ºC como um gráfico tipo Arrhenius, semelhante ao mostrado na Figura 17.3. (Veja o Exemplo de Problema 17.2.)

PROBLEMA PRÁTICO 17.3

Ao caracterizar um semicondutor no Exemplo de Problema 17.3, calculamos seu espaçamento entre as bandas. Usando esse resultado, calcule sua condutividade a 50 ºC.

17.2 Semicondutores elementares extrínsecos

A semicondução intrínseca é uma propriedade do material puro. A **semicondução extrínseca** resulta da adição de impurezas, conhecidas como **dopantes**, e o processo de inclusão desses componentes é chamado de *dopagem*. O termo *impureza* tem um sentido diferente aqui em comparação com seu uso nos capítulos anteriores. Por exemplo, muitas das impurezas nas ligas metálicas e cerâmicas de engenharia eram componentes ‘arrastados’ de fontes de matéria-prima. As impurezas nos semicondutores são acrescentadas cuidadosamente após o material intrínseco ter sido preparado com um alto grau de pureza química. A condutividade dos condutores metálicos foi mostrada como sendo sensível à composição da liga no Capítulo 15. Agora, vamos explorar o efeito da composição para os semicondutores. Existem dois tipos distintos de semicondução extrínseca: (1) *tipo n*, quando portadores de carga negativa dominam, e (2) *tipo p*, no qual portadores de carga positiva dominam. A filosofia por trás da produção de cada tipo é ilustrada na Figura 17.4, que mostra uma pequena parte da tabela periódica nas vizinhanças do silício. O silício semicondutor intrínseco possui quatro elétrons de valência (camada mais externa). O fósforo é um dopante tipo *n*, pois tem cinco elétrons de valência. O elétron extra pode facilmente se tornar um elétron de condução (ou seja, um portador de car-

ga negativa). Por outro lado, o alumínio é um dopante tipo *p*, por causa de seus três elétrons de valência. Essa falta de um elétron (em comparação com os quatro elétrons de valência do silício) pode facilmente produzir um buraco (um portador de carga positiva).

SEMICONDUTORES TIPO *n*

A adição de um átomo do grupo V A, como o fósforo, a uma solução sólida em um cristal de silício do grupo IV A afeta a estrutura da banda de energia do semicondutor. Quatro dos cinco elétrons de valência no átomo de fósforo são necessários para a ligação com quatro átomos de silício adjacentes na estrutura cúbica do diamante com coordenação atômica quádrupla (veja a Seção 3.5). A Figura 17.5 mostra que o elétron extra, que não é necessário para a ligação, é relativamente instável e produz um **nível doador** (E_d) perto da banda de condução. Como resultado, a barreira de energia para formar um elétron de condução ($E_g - E_d$) é substancialmente menor que no material intrínseco (E_g). A posição relativa da função de Fermi é mostrada na Figura 17.6. Devido aos elétrons extras do processo de dopagem, o nível de Fermi (E_F) é deslocado para cima.

Como os elétrons de condução fornecidos pelos átomos do grupo V A são, de longe, os portadores de carga mais numerosos, a equação de condutividade tem a forma

$$\sigma = nq\mu_e \qquad (17.4)$$

onde todos os termos foram previamente definidos na Equação 15.14, com *n* sendo o número de elétrons

Figura 17.4 Pequena seção da tabela periódica dos elementos. O silício, no grupo IV A, é um semicondutor intrínseco. A adição de uma pequena quantidade de fósforo do grupo V A fornece elétrons extras (não necessários para a ligação com átomos de Si). Como resultado, o fósforo é um dopante tipo *n* (ou seja, uma adição que produz portadores de carga negativa). De modo semelhante, o alumínio, do grupo III A, é um dopante tipo *p*, pois tem deficiência de elétrons de valência, levando a portadores de carga positiva (buracos).

devidos aos átomos dopantes. Um esquema da produção de um elétron de condução a partir de um dopante do grupo V A é mostrado na Figura 17.7. Esse esquema pode ser comparado com o esquema de um semicondutor intrínseco mostrado na Figura 15.27.

A semicondução extrínseca é outro processo termicamente ativado, que segue o comportamento de Arrhenius. Para **semicondutores tipo *n***, podemos escrever

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_g - E_d)/kT} \qquad (17.5)$$

onde os diversos termos da Equação 17.2 novamente se aplicam e onde E_d é definido pela Figura 17.4. Deve-se observar que não existe o fator 2 no expoente da Equação 17.5, assim como havia na Equação 17.2. Na semicondução extrínseca, a ativação térmica produz um único portador de carga, ao contrário dos dois portadores produzidos na semicondução intrínseca. Um gráfico de Arrhenius da Equação 17.5 é mostrado na Figura 17.8.

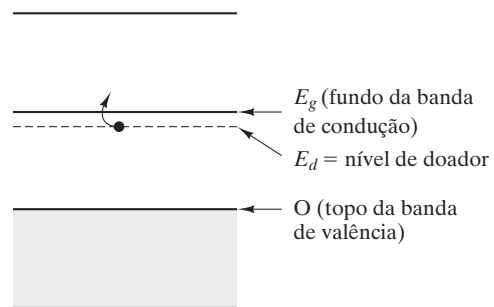



Figura 17.5 Estrutura das bandas de energia de um semicondutor tipo *n*. O elétron extra do dopante do grupo V A produz um nível doador (E_d) perto da banda de condução, resultando em produção relativamente fácil de elétrons de condução. Esta figura pode ser comparada com a estrutura das bandas de energia de um semicondutor intrínseco na Figura 15.9.

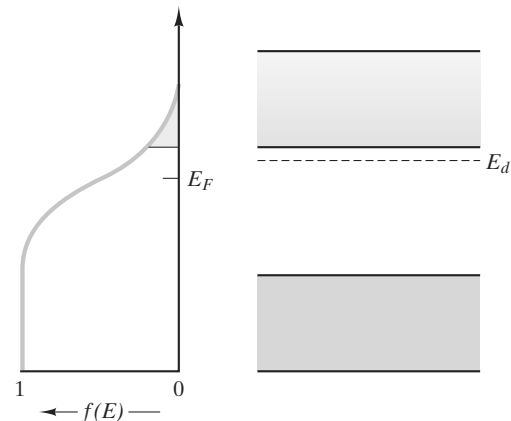



Figura 17.6 Comparação da função de Fermi, *f*(*E*), com a estrutura de bandas de energia para um semicondutor tipo *n*. Os elétrons extras deslocam o nível de Fermi (E_F) para cima em comparação com a Figura 15.9, na qual ele estava no meio do espaçamento entre as bandas para um semicondutor intrínseco.

(a)

(b)

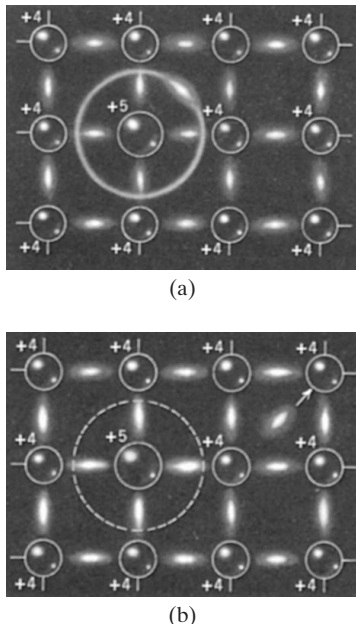



Figura 17.7 Esquema da produção de um elétron de condução em um semicondutor tipo *n*. (a) O elétron extra associado ao átomo do grupo V A pode (b) facilmente se desprender, tornando-se um elétron de condução e deixando para trás um estado doador vazio associado ao átomo da impureza. Essa figura pode ser comparada com a figura semelhante para um material intrínseco na Figura 15.27. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4: *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

Figura 17.8 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica para um semicondutor tipo *n*. Esse gráfico pode ser comparado com o gráfico semelhante para o material intrínseco na Figura 17.3.

Figura 17.9 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica para um semicondutor tipo *n* em um intervalo de temperatura maior que aquela mostrada na Figura 17.8. Em baixas temperaturas (1/*T* alto), o material é extrínseco. Em altas temperaturas (1/*T* baixo), o material é intrínseco. Na parte intermediária, encontra-se o intervalo de exaustão, onde todos os 'elétrons extras' foram promovidos para a banda de condução.

O intervalo de temperatura para a semicondução extrínseca tipo *n* é limitada. Os elétrons de condução fornecidos pelos átomos do grupo V A são muito mais fáceis de serem produzidos termicamente do que os elétrons de condução do processo intrínseco. No entanto, o número de elétrons de condução extrínsecos não pode ser maior que o número de átomos dopantes (ou seja, um elétron de condução por átomo dopante). Como resultado, o gráfico de Arrhenius da Figura 17.8 tem um limite superior correspondente à temperatura em que todos os elétrons extrínsecos possíveis foram promovidos para a banda de condução. A Figura 17.9 ilustra esse conceito e representa gráficos da Equação 17.5 para o comportamento extrínseco, e da Equação 17.2 para o comportamento intrínseco. Observe que o valor de σ_0 para cada região será diferente. Em temperaturas baixas (grandes valores de $1/T$), o comportamento extrínseco (Equação 17.5) domina. O **intervalo de exaustão** é um platô quase horizontal onde o número de portadores de carga é fixo (= número de átomos dopantes). Por uma questão prática, a condutividade cai ligeiramente com o aumento da temperatura (diminuindo $1/T$) devido ao aumento da agitação térmica. Essa mudança é comparável ao comportamento dos metais, onde o número de elétrons de condução é fixo, mas a mobilidade cai ligeiramente com a temperatura (Seção 15.3). À medida que a temperatura continua a subir, a condutividade devida ao material intrínseco (silício puro) por fim é maior que aquela devida a portadores de carga extrínsecos (Figura 17.9). O intervalo de exaustão é um conceito útil para engenheiros que queiram minimizar a necessidade de compensação de temperatura em circuitos elétricos. Nesse intervalo, a condutividade é quase constante com a temperatura.

SEMICONDUTORES TIPO *p*

Quando um átomo do grupo III A, como o alumínio, forma uma solução sólida com o silício, seus três elétrons de valência o deixam com um elétron a menos que os necessários para a ligação com os quatro átomos de silício adjacentes. A Figura 17.10 mostra que o resultado para a estrutura de bandas de energia do silício é um **nível receptor** perto da banda de valência. Um elétron de valência do silício pode ser facilmente promovido para esse nível receptor gerando um buraco (ou seja, um portador de carga positiva). Assim como o material tipo *n*, a barreira de energia para a formação de um portador de carga (E_a) é substancialmente menor que no material intrínseco (E_g). A posição relativa da função de Fermi é deslocada para baixo no material tipo *p* (Figura 17.11). A equação de condutividade apropriada é

$$\sigma = nq\mu_h \quad (17.6)$$

onde *n* é a densidade dos buracos. Um esquema da produção de um buraco em um dopante do grupo III A é mostrado na Figura 17.12.

A equação de Arrhenius para os **semicondutores tipo *p*** é

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (17.7)$$

onde os termos da Equação 17.5 novamente se aplicam e E_a é definida pela Figura 17.10. Assim como na Equação 17.5, não existe um fator 2 no expoente, devido a um único portador de carga (positiva) envolvido. A Figura 17.13 mostra o gráfico de Arrhenius de ln σ em função de $1/T$ para um material tipo *p*. Esse gráfico é muito semelhante ao que mostramos na Figura 17.9 para semicondutores tipo *n*. O platô na condutividade entre as regiões extrínseca e intrínseca é denominado **intervalo de saturação** para o comportamento tipo *p*, em vez de intervalo de exaustão. A saturação ocorre quando todos os níveis receptores (= número de átomos do grupo III A) são ocupados por elétrons.

A semelhança entre os gráficos nas figuras 17.9 e 17.13 levanta uma questão óbvia a respeito de como podemos saber se determinado semicondutor é do tipo *n* ou *p*. A distinção pode ser feita convenientemente com uma experiência clássica, conhecida como medida do **efeito Hall***, ilustrada na Figura 17.14. Essa medida é uma manifestação da relação íntima entre os comportamentos elétrico e magnético. Especifica-

Figura 17.10 Estrutura das bandas de energia de um semicondutor tipo *p*. A deficiência dos elétrons de valência no dopante do grupo III A produz um nível receptor (E_a) perto da banda de valência. Os buracos são produzidos como resultado da promoção térmica sobre essa barreira de energia relativamente pequena.

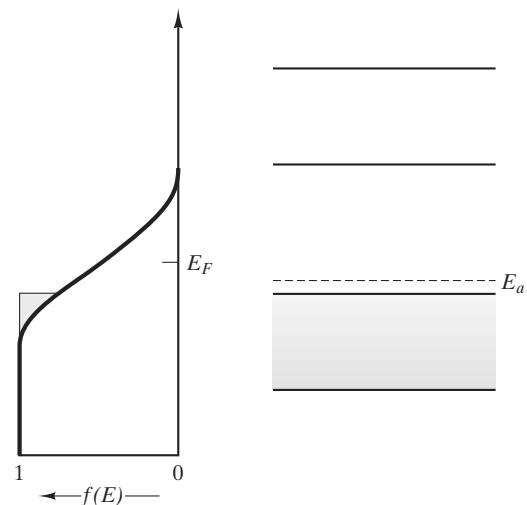



Figura 17.11 Comparação da função de Fermi com a estrutura de bandas de energia para um semicondutor tipo *p*. Essa falta de elétrons desloca o nível de Fermi para baixo em comparação com o que mostramos na Figura 15.9.

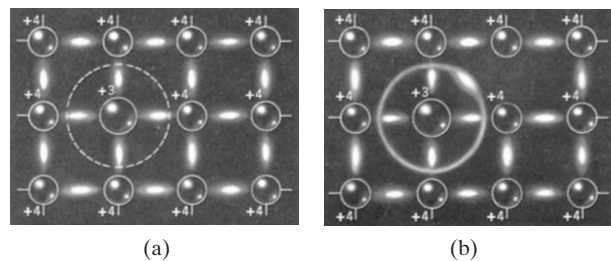



Figura 17.12 Esquema da produção de um buraco em um semicondutor tipo *p*. (a) A deficiência em elétrons de valência para o átomo do grupo III A cria um estado vazio, ou buraco, orbitando ao redor do átomo receptor. (b) O buraco se torna um portador de carga positiva quando deixa o átomo receptor para trás com um estado receptor preenchido. (O movimento dos buracos, naturalmente, é devido ao movimento coletivo de elétrons.) (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4, *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

* Edwin Herbert Hall (1855–1938), físico norte-americano. A descoberta mais famosa de Hall, o efeito que ainda recebe seu nome, foi a base de sua tese de doutorado em 1880. Ele continuou sendo um pesquisador produtivo durante sua carreira como professor de física e até desenvolveu um popular conjunto de experiências de física para o ensino médio, criado para ajudar os alunos a se prepararem para o vestibular de Harvard, onde ele lecionou.

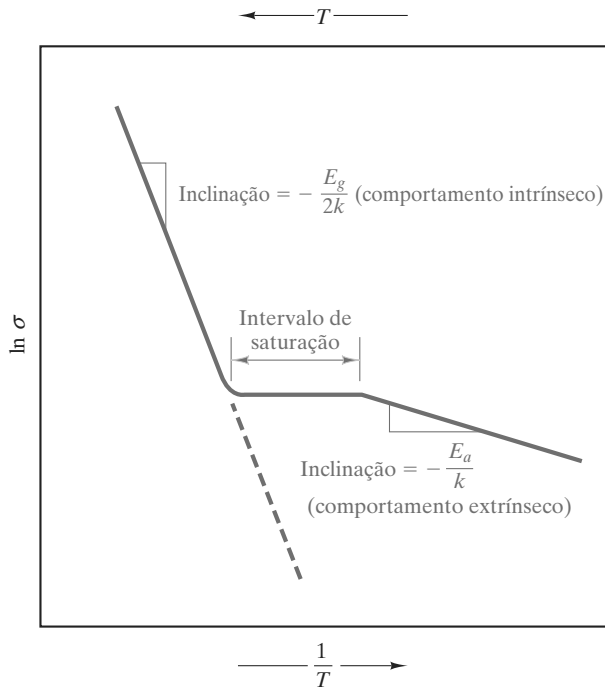



Figura 17.13 Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica para um semicondutor tipo p em um grande intervalo de temperaturas. Este gráfico é muito semelhante ao comportamento mostrado na Figura 17.9. A região entre o comportamento intrínseco e extrínseco é chamada de intervalo de saturação, que corresponde a todos os níveis receptores que são 'saturados' ou ocupados com elétrons.

Figura 17.14 A aplicação de um campo magnético (com intensidade de campo, H), perpendicular a uma corrente, I, causa uma deflexão perpendicular de portadores de carga e uma diferença de potencial resultante, V_H. Esse fenômeno é conhecido como efeito Hall. O potencial Hall é dado pela Equação 17.8. Para (a) um semicondutor tipo n, o potencial Hall é positivo. Para (b) um semicondutor tipo p, o potencial Hall é negativo.

Tabela 17.2 Alguns semicondutores elementares extrínsecos

Elemento	Dopante	Grupo do dopante na tabela periódica	Solubilidade sólida máxima do dopante (átomos/m^3)
Si	B	III A	600×10^{24}
	Al	III A	20×10^{24}
	Ga	III A	40×10^{24}
	P	V A	1.000×10^{24}
	As	V A	2.000×10^{24}
	Sb	V A	70×10^{24}
Ge	Al	III A	400×10^{24}
	Ga	III A	500×10^{24}
	In	III A	4×10^{24}
	As	V A	80×10^{24}
	Sb	V A	10×10^{24}

Fonte: Dados de W. R. Runyan e S. B. Watelski, em *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper (ed.), Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1970.

mente, um campo magnético aplicado perpendicularmente a uma corrente fluindo causa uma deflexão lateral dos portadores de carga e o surgimento subseqüente de uma diferença de potencial elétrico no condutor. Para portadores de carga negativa (por exemplo, elétrons em metais ou semicondutores tipo n), o potencial Hall (V_H) é positivo (Figura 17.14a). Para portadores de carga positiva (por exemplo, buracos em um semicondutor tipo p), o potencial Hall é negativo (Figura 17.14b). A diferença de potencial Hall é dada por

$$V_H = \frac{R_H I H}{t} \quad (17.8)$$

onde R_H é o coeficiente Hall (indicativo da magnitude e do sinal do efeito Hall), I é a corrente, H é a intensidade do campo magnético e t é a espessura da amostra. Alguns dos sistemas semicondutores elementares extrínsecos comuns, usados na tecnologia do estado sólido, são mostrados na Tabela 17.2. A Tabela 17.3 fornece valores de níveis doadores relativos aos espaçamentos entre as bandas de energia ($E_g - E_d$) e o nível receptor (E_a) para diversos doadores do tipo n e p, respectivamente.

Tabela 17.3 Níveis de energia de impureza para semicondutores extrínsecos

Semicondutor	Dopante	$E_g - E_d$ (eV)	E_a (eV)
Si	P	0,044	—
	As	0,049	—
	Sb	0,039	—
	Bi	0,069	—
	B	—	0,045
	Al	—	0,057
	Ga	—	0,065
	In	—	0,160
	Tl	—	0,260
Ge	P	0,012	—
	As	0,013	—
	Sb	0,096	—
	B	—	0,010
	Al	—	0,010
	Ga	—	0,010
	In	—	0,011
	Tl	—	0,010
GaAs	Se	0,005	—
	Te	0,003	—
	Zn	—	0,024
	Cd	—	0,021

Fonte: Dados de W. R. Runyan e S. B. Watelski, em *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper (ed.), Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1970.

Cabe aqui uma última nota de comparação entre semicondutores e metais. Os efeitos de composição e temperatura para os semicondutores são opostos aos dos metais. Para os metais, pequenas adições de impurezas diminuíam a condutividade [veja a Figura 15.12, que mostrou ρ (= 1/σ) aumentando com os níveis de adição]. De modo semelhante, aumentos na temperatura diminuíam a condutividade (veja a Figura 15.10). Os dois efeitos eram devidos às reduções na mobilidade dos elétrons resultante de reduções na ordem cristalina. Vimos que, para os semicondutores, impurezas apropriadas e aumento de temperatura aumentam a condutividade. Os dois efeitos são descritos pelo modelo de bandas de energia e pelo comportamento de Arrhenius.

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.4

Um silício extrínseco contém 100 ppb Al em peso. Qual é a porcentagem atômica do Al?

SOLUÇÃO

Para 100 g de silício dopado, haverá

$$\frac{100}{10^9} \times 100 \text{ g Al} = 1 \times 10^{-5} \text{ g AL}$$

Usando os dados do Apêndice 1, podemos calcular

$$\text{nº} \cdot \text{átomos g Al} = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ g Al}}{26{,}98 \text{ g} \cdot \text{átomo g}}$$

$$= 3{,}71 \times 10^{-7} \cdot \text{átomo g}$$

e

$$\text{nº} \cdot \text{átomos g Si} = \frac{(100 - 1 \times 10^{-5}) \text{ g Si}}{28{,}09 \text{ g} \cdot \text{átomo g}}$$

$$= 3{,}56 \cdot \text{átomos g}$$

o que fornece

$$\% \text{ atômica Al} = \frac{3{,}71 \times 10^{-7} \cdot \text{átomo g}}{(3{,}56 + 3{,}7 \times 10^{-7}) \cdot \text{átomo g}} \times 100$$

$$= 10{,}4 \times 10^{-6} \text{ \% atômica.}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.5

Em um silício (tipo n) dopado com fósforo, o nível de Fermi (E_F) é deslocado para cima em 0,1 eV. Qual é a probabilidade de um elétron ser promovido termicamente para a banda de condução no silício (E_g = 1,107 eV) à temperatura ambiente (25 ºC)?

SOLUÇÃO

A partir da Figura 17.6 e da Equação 15.7, é evidente que

$$E - E_F = \frac{1{,}107}{2} \text{eV} - 0{,}1 \text{ eV} = 0{,}4535 \text{ eV}$$

e então

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

$$= \frac{1}{e^{(0{,}4535 \text{ eV})/(86{,}2\times10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1})(298 \text{ K})} + 1}$$

$$= 2{,}20 \times 10^{-8}.$$

Esse número é pequeno, mas é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que o valor para o silício intrínseco, conforme calculado no Exemplo de Problema 15.6.

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.6

Para um semicondutor hipotético com dopagem tipo n e E_g = 1 eV, enquanto E_d = 0,9 eV, a condutividade à temperatura ambiente (25 ºC) é 100 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Calcule a condutividade a 30 ºC.

SOLUÇÃO

Supondo que o comportamento extrínseco se estenda a 30 ºC, podemos aplicar a Equação 17.5:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_g - E_d)/kT}.$$

A 25 ºC,

$$\sigma_0 = \sigma\, e^{+(E_g - E_d)/kT}$$
$$= (100\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}) e^{+(1{,}0-0{,}9)\ eV/(86{,}2\times 10^{-6}\ eV\cdot K^{-1})(298\ K)}$$
$$= 4{,}91 \times 10^3\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}.$$

A 30 ºC, então,

$$\sigma = (4{,}91 \times 10^3\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}) e^{-(0{,}1\ eV)/(86{,}2\times 10^{-6}\ eV\cdot K^{-1})(303\ K)}$$
$$= 107\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.7

Para um semicondutor de germânio dopado com fósforo, o limite superior de temperatura do comportamento extrínseco é 100 ºC. A condutividade extrínseca nesse ponto é 60 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Calcule o nível de dopagem de fósforo em ppb em peso.

SOLUÇÃO

Nesse caso, todos os átomos dopantes forneceram um elétron doador. Como resultado, a densidade dos elétrons doadores é igual à densidade de fósforo da impureza. A densidade de elétrons doadores é dada pela reorganização da Equação 17.4:

$$n = \frac{\sigma}{q\mu_e}$$

Usando dados da Tabela 17.5, obtemos

$$n = \frac{60\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{(1{,}6\times 10^{-19}\ C)[0{,}364\ m^2/(V\cdot s)]}$$
$$= 1{,}03\times 10^{21}\ m^{-3}.$$

Nota importante: Conforme indicado no texto, as mobilidades dos portadores nas tabelas 17.1 e 17.5 se aplicam a materiais extrínsecos e também intrínsecos. Por exemplo, a mobilidade do elétron de condução no germânio não muda significativamente com a adição de impureza, desde que os graus de impureza não sejam grandes.

Usando dados do Apêndice 1, temos

$$[P] = 1{,}03\times 10^{21}\ \frac{\text{átomos P}}{m^3} \times \frac{30{,}97\ g\ P}{6{,}023\times 10^{23}\ \text{átomos P}}$$
$$\times \frac{1\ cm^3\ Ge}{5{,}32\ g\ Ge} \times \frac{1\ m^3}{10^6\ cm^3}$$
$$= 9{,}96\times 10^{-9}\ \frac{g\ P}{g\ Ge} = \frac{9{,}96\ g\ P}{10^9\ g\ Ge} = \frac{9{,}96\ g\ P}{\text{bilhões g Ge}}$$
$$= 9{,}96\ \text{ppb P}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.8

Para o semicondutor no Exemplo de Problema 17.7:

(a) calcule a temperatura superior para o intervalo de exaustão.

(b) Determine a condutividade extrínseca a 300 K.

SOLUÇÃO

(a) A temperatura superior para o intervalo de exaustão (veja a Figura 17.9) corresponde ao ponto onde a condutividade intrínseca é igual à condutividade extrínseca máxima. Usando as equações 15.14 e 17.2 com os dados da Tabela 17.5, obtemos

$$\sigma_{300\ K} = (23 \times 10^{18}\ m^{-3})(0{,}16 \times 10^{-18}\ C)$$
$$(0{,}364 + 0{,}190)\ m^2/(V \cdot s)$$
$$= 2{,}04\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$$

e

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \text{ ou } \sigma_0 = \sigma e^{+E_g/2kT}$$

fornecendo

$$\sigma_0 = (2{,}04\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}) e^{+(0{,}66\ eV)/2(86{,}2\times 10^{-6}\ eV/K)(300\ K)}$$
$$= 7{,}11 \times 10^5\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}.$$

Então, usando o valor do Exemplo de Problema 17.7,

$$60\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1} = (7{,}11 \times 10^5\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}) e^{-(0{,}66\ eV)/2(86{,}2\times 10^{-6}\ eV/K)T},$$

fornecendo

$$T = 408\ K = 135º\ C.$$

(b) O cálculo da condutividade extrínseca para esse semicondutor tipo n exige o uso da Equação 17.5:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_g - E_d)/kT}.$$

No Exemplo de Problema 17.7, é dado que $\sigma = 60\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ a 100º C. Na Tabela 17.3, vemos que $E_g - E_d$ é 0,012 eV para o Ge dopado com P. Como resultado,

$$\sigma_0 = \sigma e^{+(E_g - E_d)/kT}$$
$$= (60\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}) e^{+(0{,}012\ eV)/(86{,}2\times 10^{-6}\ eV/K)(373\ K)}$$
$$= 87{,}1\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}.$$

A 300 K,

$$\sigma = (87{,}1\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}) e^{-(0{,}012\ eV)/(86{,}2\times 10^{-6}\ eV/K)(300\ K)}$$
$$= 54{,}8\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.9

Desenhe o gráfico da condutividade do germânio dopado com fósforo dos Exemplos de Problema 17.7 e 17.8 de uma maneira semelhante ao gráfico da Figura 17.9.

SOLUÇÃO

Os principais dados são extrínsecos e intrínsecos. Dados extrínsecos:

$\sigma_{100\,°C} = 60\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ou $\ln\sigma = 4{,}09\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$

a $T = 100\ °C = 373\ K$ ou $1/T = 2{,}68\times10^{-3}\ K^{-1}$

e

$\sigma_{300\,K} = 54{,}8\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ou $\ln\sigma = 4{,}00\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$

a $T = 300\ K$ ou $1/T = 3{,}33\times10^{-3}\ K^{-1}$.

Dados intrínsecos:

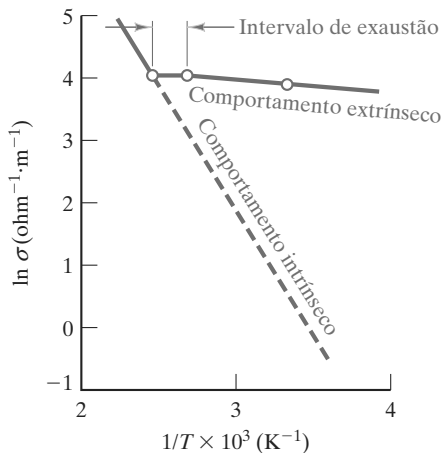
$\sigma_{408\,K} = 60\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ou $\ln\sigma = 4{,}09\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$

a $T = 408\ K$ ou $1/T = 2{,}45\times10^{-3}\ K^{-1}$

e

$\sigma_{300\,K} = 2{,}04\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ou $\ln\sigma = 0{,}713\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$

a $T = 300\ K$ ou $1/T = 3{,}33\times10^{-3}\ K^{-1}$.

Esses dados podem ser representados graficamente da seguinte forma:

Nota: Os gráficos podem facilitar nossa capacidade de 'visualizar' esses cálculos.

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.10

(a) Calcule o comprimento de onda do fóton (em nanometros) necessário para promover um elétron para a banda de condução no silício intrínseco.

(b) Calcule o comprimento de onda do fóton (em nanometros) necessário para promover um elétron doador para a banda de condução no silício dopado com arsênico.

SOLUÇÃO

(a) Substituindo o espaçamento entre as bandas, E_g, para o silício intrínseco dado na Tabela 17.1, na Equação 16.3, temos

$$E_g = 1{,}107\ \text{eV} = E = \frac{hc}{\lambda}$$

ou

$$\lambda = \frac{hc}{1{,}107\ \text{eV}}$$
$$= \frac{(6{,}63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3{,}00\times10^{8}\ \text{m/s})}{(1{,}107\ \text{eV})\times1{,}6\times10^{-19}\ \text{J/eV}}\times10^{9}\ \frac{\text{nm}}{\text{m}}$$
$$= 1{,}120\ \text{nm}.$$

(b) A promoção de elétrons requer apenas a superação de $E_g - E_d$, que é dada na Tabela 17.3:

$$E_g - E_d = 0{,}049\ \text{eV} = E = \frac{hc}{\lambda}$$

ou

$$\lambda = \frac{(6{,}63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3{,}00\times10^{8}\ \text{m/s})}{(0{,}049\ \text{eV})\times1{,}6\times10^{-19}\ \text{J/eV}}\times10^{9}\ \frac{\text{nm}}{\text{m}}$$
$$= 25.400\ \text{nm}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 17.4

Uma dopagem com 100 ppb de Al, no Exemplo de Problema 17.4, representa uma adição percentual de $10{,}4\times10^{-6}$ mol. Qual é a densidade atômica de átomos de Al nesse semicondutor extrínseco? (Compare sua resposta com o nível de solubilidade sólida dado na Tabela 17.2.)

PROBLEMA PRÁTICO 17.5

No Exemplo de Problema 17.5, calculamos a probabilidade de um elétron ser promovido termicamente para a banda de condução no silício dopado com P a 25 ºC. Qual é a probabilidade em 50 ºC?

PROBLEMA PRÁTICO 17.6

As condutividades de um semicondutor tipo *n* a 25 ºC e 30 ºC podem ser encontradas no Exemplo de Problema 17.6. **(a)** Faça um cálculo semelhante a 50 ºC e **(b)** desenhe o gráfico da condutividade no intervalo de 25 a 50 ºC como um gráfico tipo Arrhenius semelhante à Figura 17.8. **(c)** Que suposição importante é a base da validade de seus resultados nas partes (a) e (b)?

PROBLEMA PRÁTICO 17.7

Nos Exemplos de Problema 17.7 a 17.9, são feitos cálculos detalhados sobre o Ge semicondutor dopado com P. Considere, agora, que o limite de temperatura superior do comportamento extrínseco para o germânio dopado com alumínio também seja 100 ºC, com uma condutividade extrínseca nesse ponto nova-

mente sendo 60 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. Calcule **(a)** o nível de dopagem de alumínio em ppb em peso, **(b)** a temperatura superior para o intervalo de saturação, e **(c)** a condutividade extrínseca a 300 K. Depois, **(d)** faça um gráfico dos resultados, semelhante ao mostrado no Exemplo de Problema 17.9 e na Figura 17.13.

PROBLEMA PRÁTICO 17.8

Assim como no Exemplo de Problema 17.10, calcule **(a)** o comprimento de onda do fóton (em nm) necessário para promover um elétron para a banda de condução no germânio intrínseco e **(b)** o comprimento de onda necessário para promover um elétron doador para a banda de condução no germânio dopado com arsênico.

17.3 Semicondutores compostos

Um grande número de compostos formados pelos elementos próximos ao grupo IV A na tabela periódica são semicondutores. Conforme explicamos no Capítulo 3, esses **semicondutores compostos** geralmente se parecem com elementos do grupo IV A 'na média'. Muitos compostos têm a estrutura da blenda de zinco (Figura 3.24), que é a estrutura cúbica do diamante com cátions e ânions alternados em sítios atômicos adjacentes. Eletronicamente, esses compostos em geral se agrupam nas características do grupo IV A. Os **compostos III–V** têm composições MX, com M sendo um elemento de valência 3+ e X sendo um elemento de valência 5+. A média de 4+ se iguala à valência dos elementos do grupo IV A e, mais importante, leva a uma estrutura comparável à mostrada na Figura 15.9. De modo semelhante, **compostos II–VI** combinam um elemento de valência 2+ com um elemento de valência 6+. Uma média de quatro elétrons de valência por átomo é uma boa regra prática para os compostos semicondutores. No entanto, assim como todas as regras, existem exceções. Alguns compostos IV–VI (como GeTe) são exemplos. Fe_3O_4 (= $FeO \cdot Fe_2O_3$) é outro exemplo. Grandes mobilidades eletrônicas estão associadas a trocas Fe^{2+}–Fe^{3+}.

Compostos III–V e II–VI puros são semicondutores intrínsecos. Eles podem se tornar semicondutores extrínsecos através da dopagem de uma maneira comparável à feita com os semicondutores elementares (veja a seção anterior). Alguns semicondutores compostos típicos são dados na Tabela 17.4. A Tabela 17.5 fornece valores de espaçamento entre as bandas (E_g), mobilidade eletrônica (μ_e), mobilidade de buracos (μ_h e densidade de elétrons de condução à temperatura ambiente (n) para diversos semicondutores compostos intrínsecos. Assim como os semicondutores elementares, os valores de mobilidade também se aplicam a semicondutores compostos extrínsecos.

Tabela 17.4 Alguns semicondutores compostos

Grupo	Composto	Grupo	Composto
III–V	BP	II–VI	ZnS
	AlSb		ZnSe
	GaP		ZnTe
	GaAs		CdS
	GaSb		CdSe
	InP		CdTe
	InAs		HgSe
	InSb		HgTe

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.11

Um semicondutor intrínseco GaAs (tipo *n*) contém 100 ppb Se em peso. Qual é o percentual molar de Se?

SOLUÇÃO

Considerando 100 g de GaAs dopado e seguindo o método do Exemplo de Problema 17.4, encontramos

$$\frac{100}{10^9} \times 100 \text{ g Se} = 1 \times 10^{-5} \text{ g Se.}$$

Tabela 17.5 Propriedades elétricas para alguns semicondutores intrínsecos, compostos, em temperatura ambiente (300 K)

Grupo	Semicondutor	E_g (eV)	μ_e [m²/(V · s)]	μ_h [m²/(V · s)]	n_e (= n_h) (m⁻³)
III–V	AlSb	1,60	0,090	0,040	—
	GaP	2,25	0,030	0,015	—
	GaAs	1,47	0,720	0,020	$1{,}4 \times 10^{12}$
	GaSb	0,68	0,500	0,100	—
	InP	1,27	0,460	0,010	—
	InAs	0,36	3,300	0,045	—
	InSb	0,17	8,000	0,045	$13{,}5 \times 10^{21}$
II–VI	ZnSe	2,67	0,053	0,002	—
	ZnTe	2,26	0,053	0,090	—
	CdS	2,59	0,034	0,002	—
	CdTe	1,50	0,070	0,007	—
	HgTe	0,025	2,200	0,016	—

Fonte: Dados de W. R. Runyan e S. B. Watelski, em *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper (ed.), Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1970.

Usando os dados do Apêndice 1, obtemos

$$\text{n}^{\text{o}} \cdot \text{átomo g Se} = \frac{1 \times 10^{-5}\ \text{g Se}}{78,96\ \text{g} \cdot \text{átomo g}}$$

$$= 1,27 \times 10^{-7} \cdot \text{átomo g}$$

e

$$\text{n}^{\text{o}}\ \text{mol GaAs} = \frac{(100 - 1 \times 10^{-5})\ \text{g GaAs}}{(69,72 + 74,92)\ \text{g/mol}} = 0,691\ \text{mol}$$

Finalmente,

$$\%\ \text{mol Se} = \frac{1,27 \times 10^{-7}\ \text{g} \cdot \text{átomo}}{(0,691 + 1,27 \times 10^{-7})\ \text{mol}} \times 100$$

$$= 18,4 \times 10^{-6}\ \%\ \text{mol.}$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.12

Calcule a condutividade intrínseca do GaAs a 50º C.

SOLUÇÃO

Da Equação 15.14,

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h).$$

Usando os dados da Tabela 17.5, obtemos

$$\sigma_{300\ \text{K}} = (1,4 \times 10^{12}\ \text{m}^{-3})(1,6 \times 10^{-19}\ \text{C})$$

$$(0,720 + 0,020)\ \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$$

$$= 1,66 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Pela Equação 17.2,

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT}$$

ou

$$\sigma_0 = \sigma e^{+E_g/2kT}$$

Novamente usando dados da Tabela 17.5, obtemos

$$\sigma_0 = (1,66 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) e^{+(1,47\ \text{eV})/2(86,2\times 10^{-6}\ \text{eV/K})(300\ \text{K})}$$

$$= 3,66 \times 10^{5}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Então,

$$\sigma_{50\ ºC} = (3,66 \times 10^{5}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) e^{-(1,47\ \text{eV})/2(86,2\times 10^{-6}\ \text{eV/K})(323\ \text{K})}$$

$$= 1,26 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.13

No semicondutor intrínseco CdTe, que fração da corrente é transportada por elétrons, e que fração é transportada por buracos?

SOLUÇÃO

Usando a Equação 15.14,

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h)$$

fica evidente que

$$\text{fração devida aos elétrons} = \frac{\mu_e}{\mu_e + \mu_h}$$

e

$$\text{fração devida aos buracos} = \frac{\mu_h}{\mu_e + \mu_h}$$

Usando os dados da Tabela 17.5, temos

$$\text{fração devida aos elétrons} = \frac{0,070}{0,070 + 0,007} = 0,909$$

e

$$\text{fração devida aos buracos} = \frac{0,007}{0,070 + 0,007} = 0,091.$$

PROBLEMA PRÁTICO 17.9

O Exemplo de Problema 17.11 descreve um semicondutor GaAs com dopagem de 100 ppb Se. Qual é a densidade atômica de átomos de Se nesse semicondutor extrínseco? (A densidade do GaAs é $5,32 \times 10^6$ g/m³.)

PROBLEMA PRÁTICO 17.10

Calcule a condutividade intrínseca do InSb a 50 ºC. (Veja o Exemplo de Problema 17.12.)

PROBLEMA PRÁTICO 17.11

Para o InSb intrínseco, calcule a fração da corrente transportada por elétrons e a fração transportada por buracos. (Veja o Exemplo de Problema 17.13.)

17.4 Semicondutores amorfos

Na Seção 4.5, a vantagem econômica dos **semicondutores amorfos** (não-cristalinos) foi destacada. A tecnologia desses materiais amorfos fica um pouco atrás de seus correspondentes cristalinos, e o conhecimento científico da semicondução nos sólidos não-cristalinos está menos desenvolvido. Contudo, o desenvolvimento comercial de semicondutores amorfos se tornou um mercado bastante amplo. Esses materiais são responsáveis por mais de um quarto do mercado fotovoltaico (células solares), em grande parte para produtos de consumo portáteis, como relógios solares e telas de computadores portáteis. A Tabela 17.6 lista alguns exemplos de semicondutores amorfos. Deve-se observar que o silício amorfo normalmente é preparado pela decomposição da silana (SiH_4). Esse processo constantemente é incompleto, e o 'silício amorfo'

Tabela 17.6 Alguns semicondutores amorfos

Grupo	Semicondutor	Grupo	Semicondutor
IV A	Si	III–V	GaAs
	Ge		
VI A	S	IV–VI	GeSe
	Se		GeTe
	Te	V–VI	As_2Se_3

é então, na realidade, uma liga de silício–hidrogênio. A Tabela 17.6 inclui uma série de calcogenetos (S, Se e Te, e seus compostos). O selênio amorfo desempenhou um papel importante no processo de xerografia (como uma camada fotocondutora que permite a formação de uma imagem carregada).

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.14

Considere um silício amorfo que contém 20% at hidrogênio. Para uma primeira aproximação, os átomos de hidrogênio estão presentes em solução sólida intersticial. Se a densidade do silício amorfo puro for 2,3 g · cm^{-3}, qual é o efeito da adição do hidrogênio sobre a densidade?

SOLUÇÃO

Considere 100 g da 'liga' Si–H, que conterá x g de H e (100 – x) g de Si. Ou então, usando os dados do Apêndice 1, podemos dizer que ela terá

$$\frac{x \text{ g}}{1,008 \text{ g}} \text{átomo} \cdot \text{g H}$$

e

$$\frac{(100 - x) \text{ g}}{28,09 \text{ g}} \text{ átomo } \cdot \text{ g Si}$$

No entanto,

$$\frac{x/1,008}{(100 - x)/28,09} = \frac{0,2}{0,8}$$

ou

$$x = 0,889 \text{ g H}$$

e

$$100 - x = 99,11 \text{ g Si.}$$

O volume ocupado pelo silício será

$$V = \frac{99,11 \text{ g Si}}{2,3 \text{ g}} \text{cm}^3 = 43,09 \text{ cm}^3$$

Portanto, a densidade da 'liga' será

$$\rho = \frac{100 \text{ g}}{43,09 \text{ cm}^3} = 2,32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

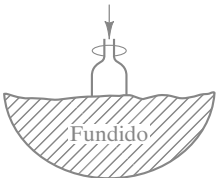
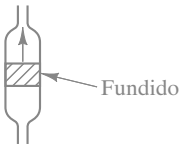
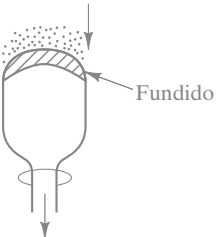
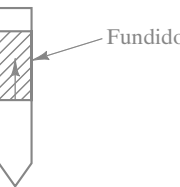
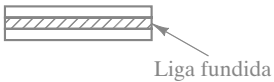
que é um aumento de

$$\frac{2,32 - 2,30}{2,30} \times 100 = 0,90\%.$$

Nota: Essa pequena diferença é um dos motivos pelos quais as pessoas que trabalhavam com esse material não observaram inicialmente que o 'silício amorfo' geralmente continha grandes quantidades de hidrogênio. Além disso, o hidrogênio é um elemento facilmente perdido nas análises químicas de rotina.

PROBLEMA PRÁTICO 17.12

No Exemplo de Problema 17.14, descobrimos que 20% mol hidrogênio tem um pequeno efeito sobre a densidade final do silício amorfo. Suponha que criemos um silício amorfo pela decomposição do tetracloreto de silício, $SiCl_4$, em vez da silana, SiH_4. Usando suposições semelhantes, calcule o efeito de 20% mol Cl sobre a densidade final do silício amorfo.

17.5 Processamento de semicondutores

O recurso mais incrível do processamento de semicondutores é a capacidade de produzir materiais de perfeição estrutural e química ímpares.

As caixas em destaque nos capítulos 3 e 9 ilustram como essa perfeição é alcançada. A Tabela 17.7 resume algumas das principais técnicas de crescimento de cristais usadas para a produção de monocristais de alta qualidade de materiais semicondutores pelo crescimento a partir do material fundido. Após a produção dos cristais, eles são fatiados em pequenos *wafers* (discos), normalmente por uma lâmina ou fio impregnado de diamante. Depois de lixados e polidos, os wafers estão prontos para a complexa seqüência de etapas necessárias para a montagem de um microcircuito. Essa seqüência de processamento será ilustrada na Seção 17.6. A perfeição estrutural do cristal semicondutor original é o resultado da tecnologia altamente desenvolvida do crescimento de cristais. A perfeição química deve-se ao processo de **refinamento por zona**, conforme ilustrado na caixa em destaque do Capítulo 9. O diagrama de fases apresentado ilustra que o conteúdo da impureza no líquido é substancialmente maior que no sólido. Esses dados nos permitem definir um **coeficiente de segregação**, K, como

$$K = \frac{C_s}{C_l} \tag{17.9}$$

onde C_s e C_l são as concentrações de impurezas no sólido e no líquido, respectivamente. Naturalmente, K é muito menor que 1 para o caso mostrado na caixa em

Tabela 17.7 Algumas das principais técnicas de crescimento de cristais para semicondutores

Descrição		Usado para
Czochralski ou Teal–Little	Fundido	Si, Ge, InSb, GaAs
Zona flutuante	Fundido	Si
Nivelamento por zona	Fundido	Ge, GaAs, InSb, InAs
Verneuil	Fundido	Óxidos refratários
Bridgman	Fundido	Metais, alguns compostos II–VI
Temperatura T_1, gradiente T_2	Liga fundida	SiC, diamante

Fonte: W. R. Runyan e S. B. Watelski, em *Handbook of Materials and Processes for Electronics*, C. A. Harper (ed.), Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1970.

destaque do Capítulo 9, e próximo à borda do diagrama de fases as linhas solidus e liquidus são consideravelmente retas, fornecendo um valor constante de K em um intervalo de temperaturas.

Defeitos estruturais, como discordâncias, têm efeito negativo sobre o desempenho dos dispositivos baseados em silício, a serem discutidos na próxima seção. Esses defeitos são um subproduto comum da solubilidade do oxigênio no silício. Um processo conhecido como **absorção** é usado para 'coletar' (ou *capturar*) o oxigênio, removendo-o da região do silício onde o circuito do dispositivo é desenvolvido. Ironicamente, o oxigênio produtor de discordâncias em geral é removido, introduzindo-se discordâncias no lado de 'trás' dos wafers, em que o lado da 'frente' é definido como aquele em que o circuito é produzido. Dano mecânico (por exemplo, pela abrasão ou impacto do laser) produz discordâncias que servem como locais de captura, onde são formados os precipitados de SiO_2. Essa técnica é conhecida como **absorção extrínseca**. Uma técnica mais sutil consiste em aquecer o wafer de silício de modo que os precipitados de SiO_2 se formem dentro do wafer, mas suficientemente abaixo da face frontal para evitar interferência no desenvolvimento do circuito. Essa última técnica é conhecida como **absorção intrínseca**, e pode envolver até três etapas separadas de recozimento entre 600 e 1.250 ºC se estendendo por um período de várias horas. As absorções extrínseca e intrínseca normalmente são usadas no processamento de semicondutores.

O rápido desenvolvimento de novos processos tornou-se comum na fabricação de dispositivos semicondutores. Alguns exemplos serão introduzidos na Seção 17.6. Além disso, muitos dispositivos eletrônicos modernos são baseados na montagem de camadas de um filme fino de um semicondutor sobre

outro, enquanto se mantém alguma relação cristalográfica particular entre a camada e o substrato. Essa técnica de **deposição de vapor** é chamada de **epitaxia**. **Homoepitaxia** envolve a deposição de um filme fino basicamente do mesmo material do substrato (por exemplo, Si sobre Si). **Heteroepitaxia** envolve dois materiais de composições significativamente diferentes (por exemplo, $Al_xGa_{1-x}As$ sobre GaAs). As vantagens do crescimento epitaxial incluem o controle cuidadoso da composição e concentrações reduzidas de defeitos e impurezas indesejadas. A Figura 17.15 ilustra o processo de **epitaxia por feixe molecular (MBE)**, um processo altamente controlado de deposição em ultra-alto vácuo. As camadas epitaxiais são aumentadas pela colisão de feixes aquecidos de átomos ou moléculas apropriados com um substrato aquecido. As **células de efusão**, ou **células de Knudsen**,* fornecem um fluxo, F, de átomos (ou moléculas) por segundo, dado por

$$F = \frac{pA}{\sqrt{2\pi mkT}} \qquad (17.10)$$

onde p é a pressão na célula de efusão, A é a área da abertura, m é a massa de uma única espécie atômica ou molecular, k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta.

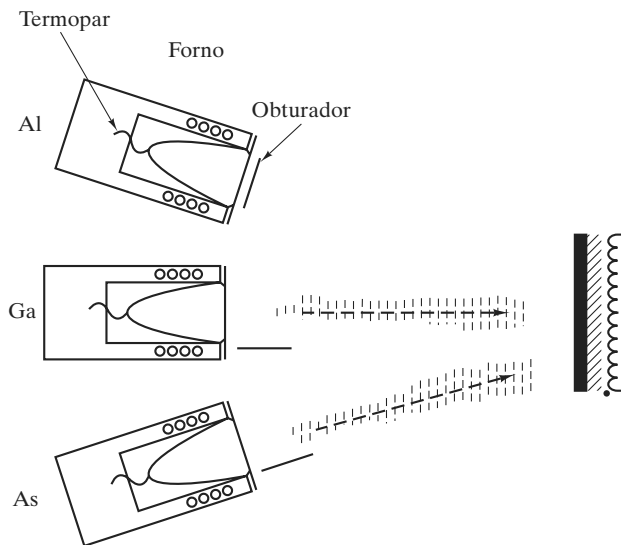



Figura 17.15 Esquema da técnica de epitaxia por feixe molecular. Fornos fonte aquecidos resistivamente (também chamados de células de efusão ou de Knudsen) fornecem os feixes atômicos ou moleculares (com raio de aproximadamente 10 mm). Obturadores controlam a deposição de cada feixe sobre o substrato aquecido. (De J. W. Mayer e S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1990.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.15

Podemos usar o diagrama de fases do Al–Si (Figura 9.13) para ilustrar o princípio de refinamento por zonas. Considerando que temos uma barra de silício contendo alumínio como única impureza, **(a)** calcule o coeficiente de segregação, K, na região rica em Si e **(b)** calcule a pureza de uma barra com 99% p Si após uma única passada da zona fundida. (Observe que a linha solidus pode ser considerada uma reta entre uma composição de 99,985% p Si a 1.190 ºC e 100% p Si a 1.414 ºC.)

SOLUÇÃO

(a) A inspeção cuidadosa da Figura 9.13 indica que a curva liquidus cruza a linha de composição de 90% Si a uma temperatura de 1.360 ºC.
A linha solidus pode ser expressa na forma

$$y = mx + b$$

com y sendo a temperatura e x sendo a composição de silício (em % p). Para as condições indicadas,

$$1.190 = m(99{,}985) + b$$

e

$$1.414 = m(100) + b.$$

Resolvendo as equações, temos

$$m = 1{,}493 \times 10^4 \ \text{ e } \ b = -1{,}492 \times 10^6.$$

A 1.360 ºC (onde a composição do líquido é 90% Si), a composição do sólido é dada por

$$1.360 = 1{,}493 \times 10^4 x - 1{,}492 \times 10^6$$

ou

$$x = \frac{1.360 + 1{,}492 \times 10^6}{1{,}493 \times 10^4} = 99{,}99638.$$

O coeficiente de segregação é calculado em termos dos níveis de impureza; ou seja,

$$c_s = 100 - 99{,}99638 = 0{,}00362\% \text{ p Al}$$

e

$$c_l = 100 - 90 = 10\% \text{ p Al}$$

resultando em

$$K = \frac{c_s}{c_l} = \frac{0{,}00362}{10} = 3{,}62 \times 10^{-4}.$$

* Martin Hans Christian Knudsen (1871–1949), físico dinamarquês. Sua brilhante carreira na Universidade de Copenhagen foi centrada em muitos estudos pioneiros sobre a natureza de gases em baixa pressão. Ele também desenvolveu um interesse paralelo em hidrografia, estabelecendo métodos para definir as diversas propriedades da água do mar.

(b) Para a linha liquidus, uma expressão linear semelhante assume os valores

$$1.360 = m(90) + b$$

e

$$1.414 = m(100) + b$$

resultando em

$$m = 5{,}40 \text{ e } b = 874.$$

Uma barra com 99% p Si possui uma temperatura liquidus

$$T = 5{,}40(99) + 874 = 1.408{,}6 \text{ °C}.$$

A composição solidus correspondente é dada por

$$1.408{,}6 = 1{,}493 \times 10^4 x - 1{,}492 \times 10^6$$

ou

$$x = \frac{1.408{,}6 + 1{,}492 \times 10^6}{4.924} = 99{,}999638\% \text{ p Si}.$$

Uma expressão de composição alternativa é

$$\frac{(100 - 99{,}999638)\% \text{ Al}}{100\%} = 3{,}62 \times 10^{-6} \text{ Al}$$

ou 3,62 partes por milhão de Al.

Nota: Estes cálculos são suscetíveis a erros de arredondamento. Os valores de m e b na equação da linha solidus precisam ser transportados para vários lugares.

PROBLEMA PRÁTICO 17.13

A pureza de uma barra com 99% p Si após uma passada do refinamento por zona pode ser vista no Exemplo de Problema 17.15. Qual seria a pureza após duas passadas?

17.6 Dispositivos semicondutores

Pouco espaço neste livro é dedicado aos detalhes das aplicações finais dos materiais de engenharia. Nosso foco está na natureza do próprio material. Para aplicações estruturais e ópticas, descrições detalhadas normalmente são desnecessárias. As janelas estruturais de aço e vidro dos prédios modernos são familiares a todos nós, mas as aplicações miniaturizadas dos materiais semicondutores em geral são menos conhecidas. Nesta seção, examinaremos rapidamente alguns **dispositivos** no estado sólido.

Circuitos elétricos miniaturizados são o resultado da combinação criativa de materiais semicondutores tipo p e tipo n. Um exemplo especialmente simples é o **retificador**, ou **diodo**, mostrado na Figura 17.16. Esse diodo contém uma única **junção *p–n*** (ou seja, um contorno entre regiões adjacentes de materiais tipo p e tipo n). Essa junção pode ser produzida pela união física de dois pedaços de material, um tipo p e outro tipo n. Mais adiante, veremos maneiras mais sutis de formar essas junções pela difusão de diferentes dopantes (tipo p e tipo n) em regiões adjacentes de um material (inicialmente) intrínseco. Quando uma diferença de potencial é aplicada ao dispositivo, como mostra a Figura 17.16b, os portadores de carga são afastados da junção (os buracos positivos em direção ao eletrodo negativo, e os elétrons negativos em direção ao eletrodo positivo). Essa **polaridade reversa** rapidamente leva à polarização do retificador. Os portadores majoritários de carga em cada região são levados para os eletrodos adjacentes, e apenas uma corrente mínima (devido a portadores de carga intrínsecos) pode fluir.

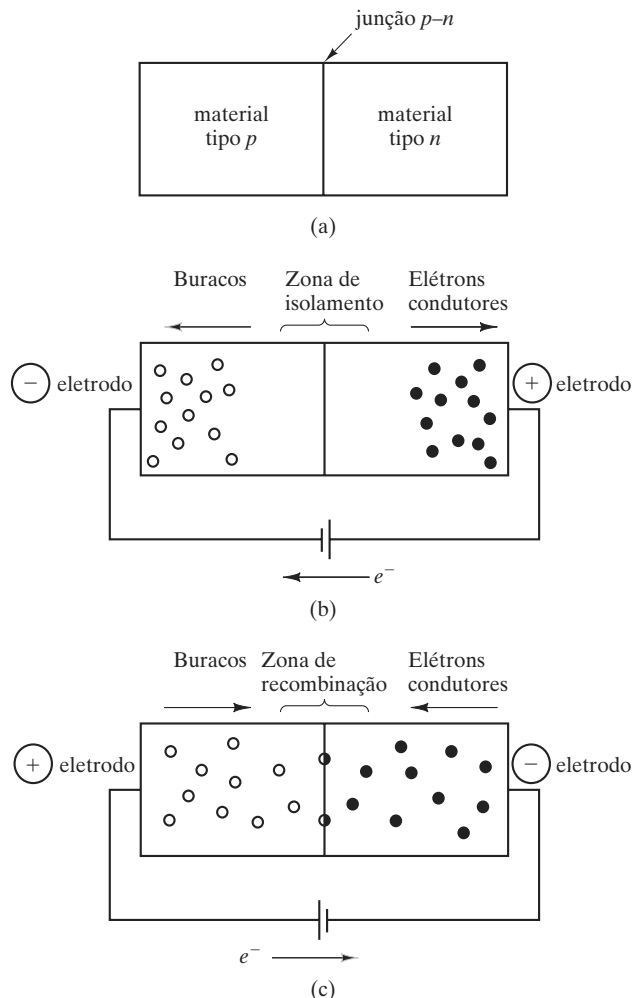



Figura 17.16 (a) Um retificador em estado sólido, ou diodo, contém uma única junção *p–n*. (b) Na polaridade reversa, ocorre a polarização e há pouco fluxo de corrente. (c) Na polarização direta, a maioria dos portadores em cada região flui para a junção, onde são continuamente recombinados.

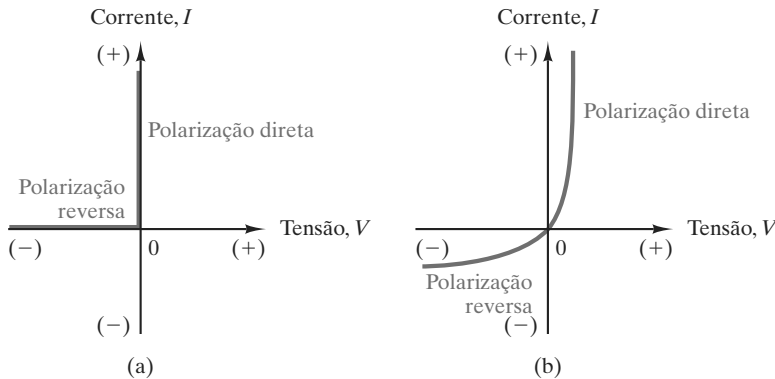



Figura 17.17 Fluxo de corrente em função da tensão em (a) um retificador ideal e em (b) um dispositivo real, como visto na Figura 17.16.

Figura 17.18 Comparação de uma válvula retificadora à vácuo com um correspondente em estado sólido. Esses componentes permitiram a miniaturização substancial nos primórdios da tecnologia de estado sólido. (Cortesia da R. S. Wortman.)

A inversão da tensão produz uma **polaridade direta**, como mostra a Figura 17.16c. Nesse caso, os portadores de carga majoritários em cada região fluem em direção à junção, onde são continuamente recombinados (cada elétron preenchendo um buraco). Esse processo permite um fluxo contínuo de corrente no circuito global. Esse fluxo contínuo é facilitado nos eletrodos. O fluxo de elétrons no circuito externo fornece uma fonte nova de buracos (ou seja, a remoção de elétrons) no eletrodo positivo e uma fonte nova de elétrons no eletrodo negativo. A Figura 17.17a mostra o fluxo de corrente em função da diferença de potencial em um retificador ideal, enquanto a Figura 17.17b mostra o fluxo de corrente em um dispositivo real. O retificador ideal não permite a passagem de corrente na polaridade reversa e tem resistividade nula na polaridade direta. O dispositivo real apresenta uma pequena corrente na polaridade reversa (dos portadores em minoria) e uma pequena resistividade na polaridade direta. Esse dispositivo simples em estado sólido substituiu a válvula retificadora a vácuo relativamente grande (Figura 17.18). Os dispositivos em estado sólido substitutos para as diversas válvulas permitiram uma miniaturização substancial dos circuitos elétricos na década de 1950.

Talvez o componente mais divulgado na revolução do estado sólido tenha sido o **transistor**, mostrado na Figura 17.19. Esse dispositivo consiste de um par de junções *p–n* vizinhas. Observe que as três regiões do transistor são chamadas de **emissor**, **base** e **coletor**. A junção 1 (entre o emissor e a base) é polarizada diretamente. Dessa forma, ela parece ser idêntica ao retificador da Figura 17.16c. Entretanto, a função do transistor exige um comportamento não considerado em nossa descrição do retificador. Especificamente, a recombinação de elétrons e buracos mostrada na Figura 17.16 não ocorre imediatamente. Na verdade, muitos dos portadores de carga se movem bem além da junção. Se a região de base (tipo *n*) for estreita o

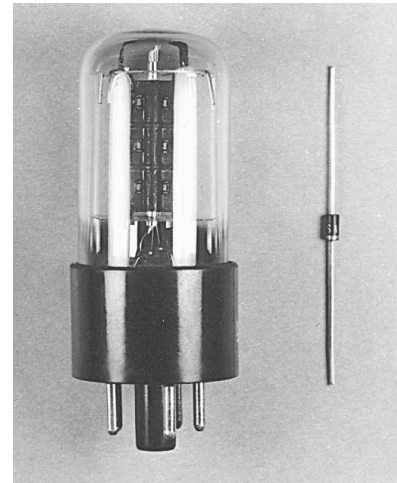
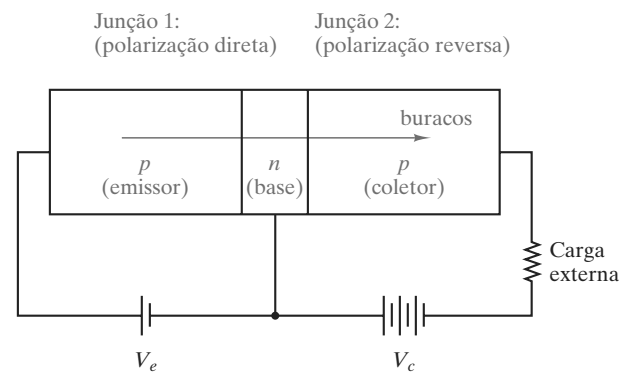



Figura 17.19 Esquema de um transistor (um sanduíche *p–n–p*). A passagem de buracos pela base (região tipo *n*) é uma função exponencial da tensão no emissor, V_e. Como a corrente no coletor (I_c) é semelhantemente uma função exponencial de V_e, esse dispositivo serve como um amplificador. Um transistor *n–p–n* funciona de modo semelhante, exceto que os elétrons, e não os buracos, são a fonte de corrente resultante.

suficiente, um grande número de buracos (portadores de carga em excesso) passará pela junção 2. Uma região de base típica tem menos de 1 μm de largura. Uma vez no coletor, os buracos novamente se movem livremente (como portadores majoritários de carga). A intensidade de movimentação dos buracos além da junção 1 é uma função exponencial da tensão no emissor, V_e. Como resultado, a corrente no coletor, I_c, é uma função exponencial de V_e,

$$I_c = I_0 e^{V_e/B} \qquad (17.11)$$

onde I_0 e B são constantes. O transistor é um **amplificador**, pois pequenos aumentos na diferença de potencial no emissor podem produzir grandes aumentos na corrente do coletor. O 'sanduíche' *p–n–p* da Figura 17.19 não é a única configuração de um transistor. Um

sistema *n–p–n* funciona de modo semelhante, com os elétrons, em vez dos buracos, sendo a fonte de corrente principal. Na tecnologia de circuito integrado, a configuração da Figura 17.19 também é chamada de **transistor de junção bipolar (BJT)**.

Uma variação contemporânea do projeto de transistores é ilustrada na Figura 17.20. O **transistor de efeito de campo (FET)** incorpora um 'canal' entre uma **fonte** e um **dreno** (que corresponde ao emissor e coletor, respectivamente, na Figura 17.19). O canal *p* (sob uma camada isolante de sílica vítrea) torna-se condutor pela aplicação de uma tensão negativa à **porta** (correspondente à base da Figura 17.19). O campo no canal, que resulta da tensão negativa na porta, atrai buracos do substrato. (Com efeito, o material tipo *n* logo abaixo da camada de sílica é distorcido pelo campo e passa a apresentar um comportamento tipo *p*.) O resultado é o fluxo livre de buracos da fonte de tipo *p* para o dreno de tipo *p*. A remoção da tensão na porta efetivamente interrompe a corrente total.

Um FET com canal *n* é comparável ao que mostramos na Figura 17.20, mas com as regiões tipo *p* e *n* invertidas, e os elétrons, em vez dos buracos, como portadores de carga. A freqüência de operação dos dispositivos eletrônicos de alta velocidade é limitada pelo tempo exigido para um elétron se mover da fonte ao dreno através desse canal *n*. Um esforço principal na tecnologia de **circuitos integrados** (CI) baseados em silício é reduzir o tamanho da porta, com um valor < 1 μm sendo típico e $\approx 0,1$ μm sendo o mínimo atual. Uma alternativa é usar um semicondutor com uma mobilidade eletrônica mais alta, como o GaAs. (Observe os valores de μ_e para Si e GaAs nas tabelas 17.1 e 17.5.) O uso do GaAs deverá ser ponderado por seu alto custo e tecnologia de processamento mais difícil.

A tecnologia moderna tem se movido com grande velocidade, mas em nenhum lugar o progresso tem se movido a um passo tão grande quanto na tecnologia de estado sólido. Os elementos de circuito de estado sólido, como diodos e transistores, permitiram uma miniaturização substancial quando substituíram as válvulas. Miniaturização ainda mais expressiva ocorreu através da eliminação dos elementos discretos em estado sólido. Um sofisticado **microcircuito** elétrico, como aquele mostrado na Figura 1.17, pode ser produzido pela aplicação de padrões precisos de dopantes difusíveis tipo *n* e tipo *p* para produzir diversos elementos dentro de um único **chip** de silício monocristalino. A Figura 17.21 mostra um conjunto de muitos desses chips, que foram produzidos em um único **wafer** de silício, uma pequena fatia de um monocristal cilíndrico de silício com alta pureza. Um wafer típico tem 150 mm (6"), 200 mm (8") ou 300 mm (12") de diâmetro e 250 μm de espessura, e os chips têm de 5 a 10 mm de aresta. Padrões individuais de elementos do circuito são produzidos por **litografia**, originalmente uma técnica de impressão que envolve padrões de tinta sobre uma pedra porosa (originando o prefixo *lito* do grego *lithos*, que significa 'pedra'). A seqüência de etapas usadas para produzir um padrão de SiO_2 vítreo no silício é mostrada na Figura 17.22. A camada de SiO_2 uniforme original é produzida pela oxidação térmica do Si entre 900 e 1.100 ºC. A chave para o processo de litografia de CIs é o uso de um **fotorresiste** polimérico. Na Figura 17.22, é usado um fotorresiste 'positivo', no qual o material é despolimerizado pela exposição à radiação ultravioleta. Um solvente é usado para remover o fotorresiste *exposto*. Um fotorresiste 'negativo' é usado no processo de metalização da Figura 17.23, em que a radiação ultravioleta leva à formação de ligações cruzadas no polímero, permitindo que o solvente remova o material *não exposto*. A produção de uma região controlada de material dopado é ilustrada na Figura 17.24, mostrando o processo em duas etapas da implantação iônica por meio de uma máscara de SiO_2 vítrea, seguida pela difusão do dopante em um intervalo de temperatura de 950 a 1.050 ºC.

Figura 17.20 Esquema de um transistor de efeito de campo (FET). Uma voltagem negativa aplicada à porta produz um campo sob a camada de sílica vítrea e um canal condutor tipo *p* resultante entre a origem e o dreno. A largura da porta é menor que 1 μm em circuitos integrados contemporâneos.

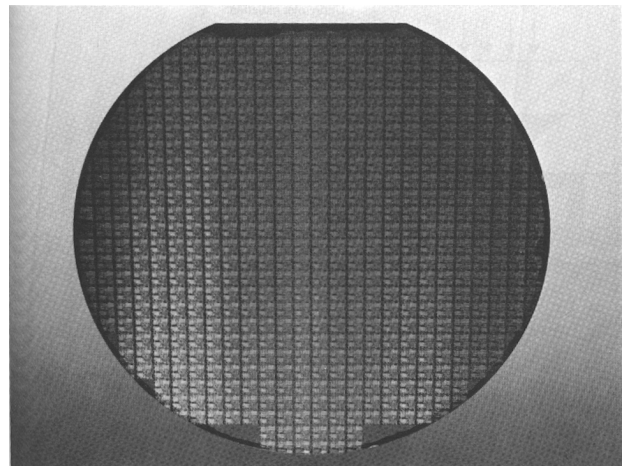



Figura 17.21 Um wafer de silício (1,5 mm de espessura × 150 mm de diâmetro) contendo diversos chips como o ilustrado na Figura 1.17. (Cortesia de R. D. Pashley, Intel Corporation.)

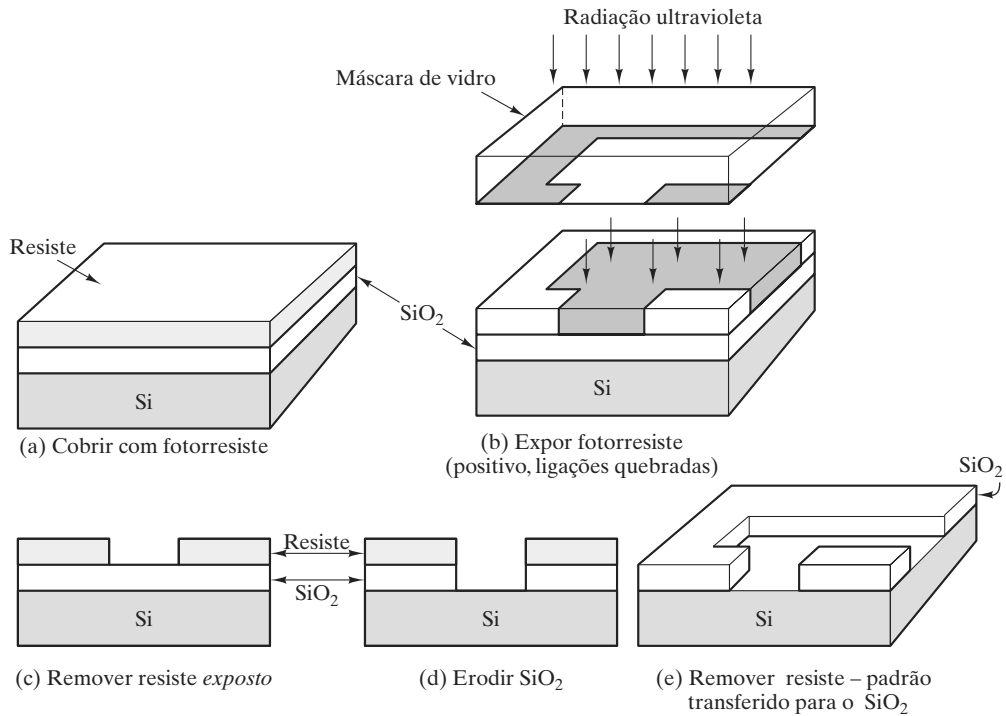



Figura 17.22 Esquema das etapas do processo de litografia para a produção de padrões de SiO_2 vítreo sobre um wafer de silício. (De J. W. Mayer e S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1990.)

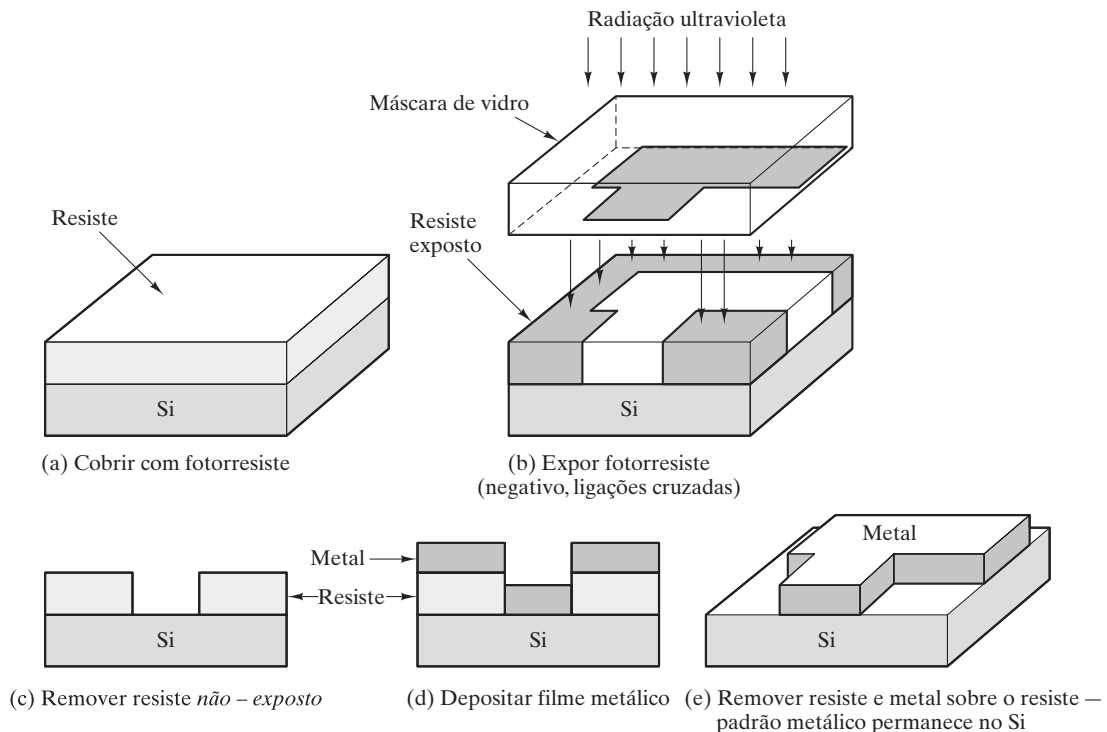
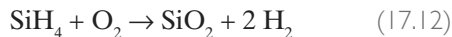



Figura 17.23 Esquema das etapas do processo de litografia para a produção de padrões metálicos sobre um wafer de silício. (De J. W. Mayer e S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1990.)

Durante os estágios finais da fabricação do circuito, camadas de óxido e nitrato normalmente são depositadas sobre o silício para servir como filmes isolantes entre linhas metálicas ou como camadas isolantes protetoras. Essas camadas geralmente são depositadas por **deposição de vapores químicos (CVD)**. Filmes de SiO_2 podem ser produzidos entre 250 e 450 °C pela reação da silana com oxigênio:

$$SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2\ H_2 \qquad (17.12)$$

Filmes de nitrato de silício envolvem a reação de silana e amônia:

$$3\ SiH_4 + 4\ NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12\ H_2 \qquad (17.13)$$

Finalmente, os padrões de CI em escala submicrométrica precisam ser conectados ao 'pacote' eletrônico macroscópico por fios de metal relativamente grandes, com diâmetros de 25 a 75 μm (Figura 17.25).

Uma área de desenvolvimento ativa no momento é a produção de **poços quânticos**, ou seja, camadas finas de material semicondutor, nas quais os elétrons que se comportam como onda são confinados dentro da espessura da camada, uma dimensão tão pequena quanto 2 nm. Técnicas de processamento avançadas estão sendo usadas para desenvolver essas regiões confinadoras em duas dimensões (**fios quânticos**) ou em três dimensões (**pontos quânticos**, novamente, com até 2 nm de lado). Essas pequenas dimensões permitem tempos de trânsito de elétrons menores que um picosegundo e velocidades de operação de dispositivos correspondentemente altas.

Em resumo, os dispositivos semicondutores revolucionaram a vida moderna, possibilitando a miniaturização de circuitos eletrônicos. A substituição de elementos tradicionais, em grande escala, com diodos e transistores, como equivalentes discretos em estado sólido, iniciou uma revolução. O desenvolvimento de microcircuitos integrados acelerou essa revolução. O rápido ritmo em que os chips substituíram elementos discretos é indicado na Figura 17.26. A miniaturização continua, reduzindo o tamanho dos elementos do microcircuito. No início, a miniaturização de dispositivos eletrônicos foi liderada pelo setor aeroespacial, para o qual os computadores e os circuitos tinham de ser pequenos e com pouco consumo de energia. A redução constante e dramática no custo, que acompanhou esses desenvolvimentos, levou à passagem das aplicações para a produção e o controle industrial, além de aparelhos eletrônicos para os consumidores.

Em nenhum outro lugar as grandes mudanças em nossa tecnologia são mais evidentes do que no campo da computação. Além da amplificação de sinais elétricos, que já discutimos, transistores e diodos também podem servir como dispositivos de chaveamento. Essa aplicação é a base das funções de processamento e armazenamento de informações dos computadores. Os elementos dentro do microcircuito representam os dois estados ('desligado' ou 'ligado') da aritmética binária dos circuitos digitais. Nessa aplicação, a miniaturização tem ocasionado uma tendência de se migrar de computadores de grande porte para computadores pessoais e, além disso, para computadores portáteis. Com essa tendência, tem havido uma redução constante no custo e um aumento no poder de processamento.

A Figura 17.27 ilustra o grande progresso na miniaturização dos circuitos integrados de computador. O número de transistores produzidos no microcircuito de um

(a) Implantação iônica dos dopantes (As)

(b) Difusão, 950–1.050 °C

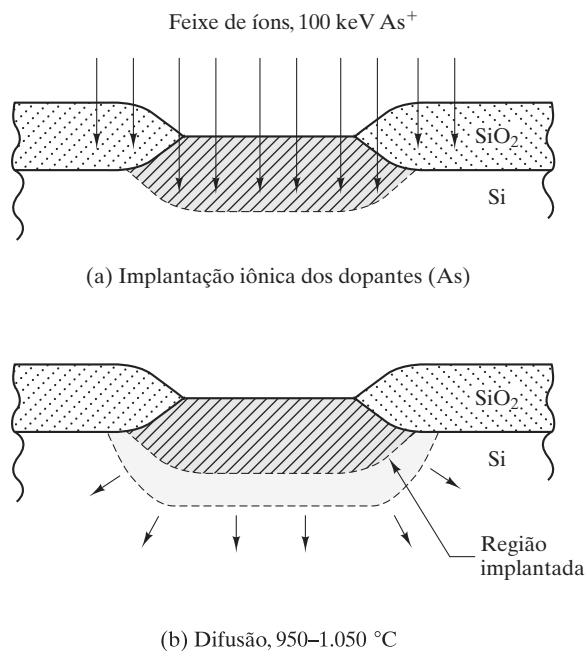



Figura 17.24 Esquema da dopagem em duas etapas de um wafer de silício com arsênico produzindo uma região tipo *n* abaixo da máscara de SiO_2 vítreo. (De J. W. Mayer e S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1990.)

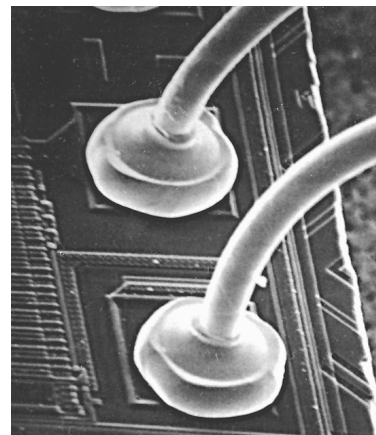



Figura 17.25 Ligação típica de fio metálico a um circuito integrado. (De C. Woychik e R. Senger, em *Principles of Electronic Packaging*, D. P. Seraphim, R. C. Lasky e C.-Y. Li (eds.), Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1989.)

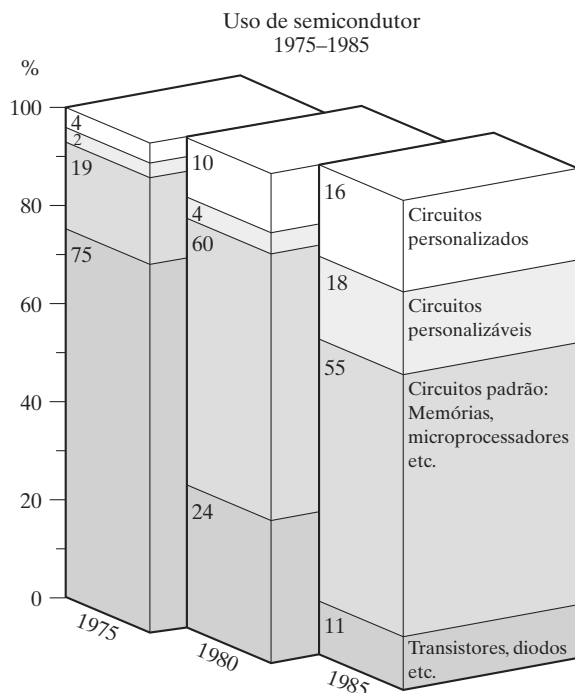



Figura 17.26 Embora elementos de estado sólido discretos, como transistores e diodos (por exemplo, a Figura 17.18), possibilitem uma miniaturização em comparação com as válvulas a vácuo, os microcircuitos (por exemplo, a Figura 1.17) permitem uma redução de tamanho substancialmente maior. A tendência pela qual a indústria passou para circuitos integrados é mostrada aqui. Circuitos personalizados são aqueles projetados para aplicações específicas. Os circuitos padrão representam configurações de circuitos de uso mais geral. Circuitos personalizáveis são produzidos em parte como circuitos padrão, mas, nos estágios finais, são preparados para aplicações específicas. Pode haver uma diferença de cinco vezes no custo entre um circuito totalmente personalizado e outro padrão. (Cortesia do *San Francisco Examiner*, baseado em dados fornecidos pela Digital Equipment Corporation.)

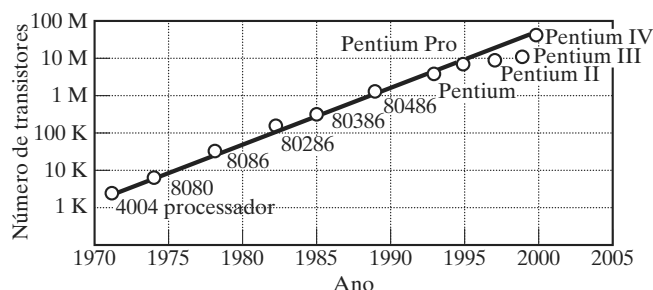



Figura 17.27 O crescimento rápido e constante no número de transistores contidos em um único circuito integrado geralmente tem seguido a lei de Moore, que afirma que este número dobra aproximadamente a cada dois anos. (Dados da Intel Corporation.)

único circuito integrado, ao longo de aproximadamente três décadas, passou de alguns milhares para dezenas de milhões. Esses números geralmente têm dobrado a cada dois anos. Esse ritmo de miniaturização constante tornou-se bastante conhecido como **lei de Moore**, por causa de Gordon Moore, co-fundador da Intel Corporation, que previu essa capacidade nos primórdios da tecnologia dos CIs. Embora as técnicas atuais de litografia possam produzir traços da ordem de alguns décimos de μm (algumas centenas de nm) de espessura, está havendo uma pesquisa intensa sobre o uso da litografia por ultravioleta e raios X com comprimentos de onda curtos. Como podemos ver na Figura 16.1, os comprimentos de onda de UV e raios X são muito mais curtos que os da luz visível, e potencialmente podem permitir a produção de características litográficas da ordem de 0,1 μm (100 nm). Desse modo, a tecnologia dos microcircuitos poderia continuar a seguir a lei de Moore até um nível de um bilhão de transistores por circuito integrado.

O MUNDO DOS MATERIAIS

Uma breve história do elétron

Dado o papel onipresente da eletrônica na vida moderna, talvez seja surpresa que o próprio elétron foi 'descoberto' apenas no final do século XIX. Em 1897, o professor J. J. Thomson da Cambridge University, na Inglaterra, mostrou que os raios catódicos em um dispositivo equivalente a uma versão primitiva do tubo de televisão eram feixes de partículas carregadas negativamente. Ele chamou essas partículas de corpúsculos. Variando as intensidades dos campos elétrico e magnético através dos quais os corpúsculos viajavam, ele conseguiu medir a razão entre a massa m e a carga q. Thomson também afirmou ousadamente que seus corpúsculos eram um constituinte básico de toda a matéria, e que eles eram mais de 1.000 vezes mais leves que o átomo mais leve conhecido, o hidrogênio. Ele estava certo nas duas contas. (A massa do elétron é aproximadamente 1/1.836,15 da massa do hidrogênio.) Como resultado de sua medida de m/q, combinada com suas afirmações ousadas e precisas, Thomson é lembrado como o descobridor do elétron.

Cinqüenta anos depois, John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley, no Bell Labs de New Jersey, descobriram que um pequeno monocristal de germânio fornecia amplificação de um sinal eletrônico. Esse primeiro transistor deu origem à era da eletrônica em estado sólido. Em1955, Dr. Shockley deixou o Bell Labs e fundou o Shockley Semiconductor Laboratory da Beckman Instruments, em Mountain View, Califórnia.

Em 1963, ele foi para a Stanford University, onde foi professor de Ciência da Engenharia por muitos anos. A experiência de Shockley, no Shockley Semiconductor Laboratory, tornou-se desagradável em 1957, quando um grupo de jovens engenheiros, que ele apelidou de 'oito traiçoeiros', saiu para formar a própria empresa, a Fairchild Semiconductor, com o apoio da Fairchild Camera and Instrument Company. Entre esses jovens rebeldes estavam Gordon Moore e Robert Noyce.

THE
LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN
PHILOSOPHICAL MAGAZINE
AND
JOURNAL OF SCIENCE.

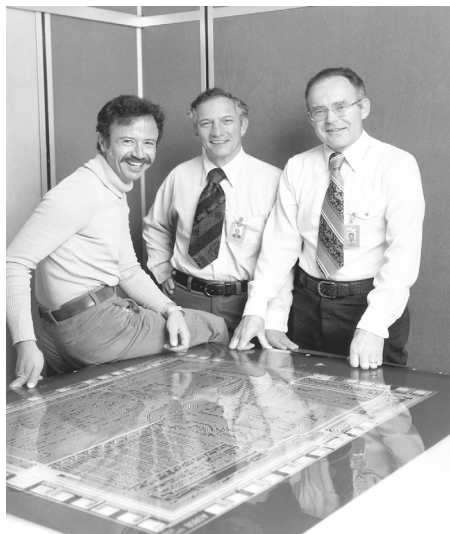
[FIFTH SERIES.]

OCTOBER 1897.

XL. *Cathode Rays.* By J. J. THOMSON, *M.A., F.R.S., Cavendish Professor of Experimental Physics, Cambridge**.

THE experiments† discussed in this paper were undertaken in the hope of gaining some information as to the nature of the Cathode Rays. The most diverse opinions are held as to these rays; according to the almost unanimous opinion of German physicists they are due to some process in the æther to which—inasmuch as in a uniform magnetic field their course is circular and not rectilinear—no phenomenon hitherto observed is analogous: another view of these rays is that, so far from being wholly ætherial, they are in fact

(*Cortesia da* Philosophical Magazine.)

Em 1968, Moore e Noyce se desencantaram com a Fairchild. Eles não estavam sozinhos. Muitos dos engenheiros estavam saindo com o sentimento de que a tecnologia estava sendo suplantada pela política do local de trabalho. Moore e Noyce saíram da Fairchild para formar uma nova empresa, chamada Intel. Eles se uniram nessa aventura a outro antigo empregado da Fairchild, chamado Andrew Grove. Nessa época, havia 30.000 computadores no mundo. Muitos eram computadores de grande porte, grandes o suficiente para preencherem uma sala; o restante eram minicomputadores, com o tamanho aproximado de um refrigerador. Os programas de computador eram inseridos mecanicamente, usando cartões perfurados. A jovem empresa Intel teve um sucesso razoavelmente bom fabricando memórias de computador, mas, em 1971, ela deu um passo corajoso ao desenvolver para um cliente, a Busicom do Japão, um produto radicalmente novo, chamado microprocessador. O produto 4004 levou nove meses para ser desenvolvido e tinha 2.300 transistores em um único circuito integrado de silício. Modesto para os padrões de hoje, o 4004 tinha tanto poder de processamento quanto o computador pioneiro ENIAC, inventado em 1946, que pesava 27 toneladas e continha 18.000 válvulas. Observando que possuía um produto com potencial substancial, a Intel comprou o projeto e direitos de comercialização do microprocessador 4004 da Busicom por US$ 60.000. Logo depois, a Busicom foi à falência. O restante, como dizem, é história.

Andrew Grove, Robert Noyce e Gordon Moore em 1975. (Cortesia da Intel Corporation.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 17.16

Determinado transistor possui uma corrente no coletor de 5 mA quando a tensão no emissor é 5 mV. Aumentar a tensão no emissor para 25 mV (um fator de 5) aumenta a corrente no coletor para 50 mA (um fator de 10). Calcule a corrente no coletor produzida por um aumento maior na tensão no emissor, para 50 mV.

SOLUÇÃO

Usando a Equação 17.11,

$$I_c = I_0 e^{V_e/B}$$

temos

$$I_c = 5 \text{ mA quando } V_e = 5 \text{ mV}$$

e

$$I_c = 50 \text{ mA quando } V_e = 25 \text{ mV}.$$

Então,

$$\frac{50 \text{ mA}}{5 \text{ mA}} = e^{25 \text{ mV}/B - 5 \text{ mV}/B}$$

resultando em

$$B = 8{,}69 \text{ mV}$$

e

$$I_0 = 5 \text{ mA} e^{-(5 \text{ mV})/(8{,}69 \text{ mV})}$$
$$= 2{,}81 \text{ mA}.$$

Portanto.

$$I_{c,50 \text{ mV}} = (2{,}81 \text{ mA}) e^{50 \text{ mV}/8{,}69 \text{ mV}}$$
$$= 886 \text{ mA}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 17.14

No Exemplo de Problema 17.16, calculamos, para determinado transistor, a corrente no coletor produzida pelo aumento da tensão no emissor para 50 mV. Desenhe um gráfico contínuo da corrente no coletor em função da tensão no emissor para esse dispositivo no intervalo de 5 a 50 mV.

RESUMO

Seguindo a discussão de semicondutores elementares intrínsecos no Capítulo 15, observamos que a função de Fermi indica que o número de portadores de carga aumenta exponencialmente com a temperatura. Esse efeito domina tanto a condutividade dos semicondutores que a condutividade também segue um aumento exponencial com a temperatura (um exemplo de uma equação de Arrhenius). Esse aumento está em nítido contraste com o comportamento dos metais.

Consideramos o efeito das impurezas nos semicondutores elementares extrínsecos. A dopagem de um material do grupo IV A, como o Si, com uma impureza do grupo V A, como o P, produz um semicondutor tipo *n*, em que os portadores de carga negativa (elétrons de condução) dominam. O elétron 'extra' do dopante do grupo V A produz um nível doador na estrutura das bandas de energia do semicondutor. Assim como os semicondutores intrínsecos, a semicondução extrínseca exibe o comportamento de Arrhenius. No material tipo *n*, o intervalo de temperatura entre as regiões do comportamento extrínseco e intrínseco é chamado de intervalo de exaustão. Um semicondutor tipo *p* é produzido pela dopagem de um material do grupo IV A com uma impureza do grupo III A, como o Al. O elemento do grupo III A possui um elétron 'faltando', produzindo um nível receptor na estrutura de bandas e levando à formação de portadores de carga positiva (buracos). A região entre comportamento extrínseco e intrínseco para semicondutores tipo *p* é chamada de intervalo de saturação. As medidas do efeito Hall podem distinguir entre as conduções de tipo *n* e *p*.

As principais propriedades elétricas necessárias para especificar um semicondutor intrínseco são o espaçamento entre as bandas, a mobilidade de elétrons, a mobilidade de buracos e a densidade de elétrons de condução (= densidade de buracos) à temperatura ambiente. Para os semicondutores extrínsecos, é preciso especificar o nível doador (para material tipo *n*) ou o nível receptor (para o material tipo *p*).

Os semicondutores compostos normalmente possuem uma composição MX, com uma média de quatro elétrons de valência por átomo. Os compostos III–V e II–VI são os exemplos comuns. Os semicondutores amorfos são os materiais não-cristalinos com comportamento semicondutor. Materiais elementares e compostos são encontrados nessa categoria. Os calcogenetos são membros importantes desse grupo.

O processamento de semicondutores é único na produção de materiais comerciais no sentido de que uma estrutura cristalina com qualidade excepcionalmente alta é exigida, junto com impurezas químicas em níveis de ppb. A perfeição estrutural é obtida com várias técnicas de crescimento de cristais. A perfeição química é conseguida pelo processo de refinamento por zonas. Técnicas de deposição de vapor, como a epitaxia por feixe molecular, são usadas para produzir filmes finos para dispositivos eletrônicos avançados.

Para avaliar as aplicações dos semicondutores, revemos alguns dos dispositivos em estado sólido que foram desenvolvidos nas últimas décadas. O retificador de estado sólido, ou diodo, contém uma única junção *p–n*. A corrente flui prontamente quando essa junção é polarizada diretamente, mas é quase atenuada por completo sob polarização reversa. O transistor é um dispositivo que consiste de um par de junções *p–n* vizinhas. O resultado líquido é um amplificador em estado sólido. A substituição de válvulas a vácuo por elementos em estado sólido como estes produziu uma miniaturização substancial dos circuitos elétricos. Uma miniaturização ainda mais apreciável resultou da produção de microcircuitos que consiste em padrões precisos de regiões tipo *n* e tipo *p* em uma pastilha monocristalina. Um grau de miniaturização cada vez mais detalhado é um objetivo contínuo dessa tecnologia de CI.

PRINCIPAIS TERMOS

absorção (402)
absorção extrínseca (402)
absorção intrínseca (402)
amplificador (405)
base (405)
célula de efusão (403)
célula de Knudsen (403)
chip (406)
circuito integrado (CI) (406)
coeficiente de segregação (401)
coletor (405)
composto III–V (399)
composto II–VI (399)
deposição de vapor (403)
deposição de vapores químicos
CVD) (407)
diodo (404)
dispositivo (404)
dopante (391)
dreno (406)
efeito Hall (394)

REFERÊNCIAS

HARPER, CA; SAMPSON, RN. *Electronic Materials and Processes Handbook*, 2. ed., Nova York: McGraw-Hill, 1994.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*, 7. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

MAYER, JW; LAU, SS. *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1990.

TU, KN, MAYER, JW; FELDMAN, LC. *Electronic Thin Film Science*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1992.

PROBLEMAS

17.1 • Semicondutores elementares intrínsecos

17.1. Em um wafer de 150 mm de diâmetro × 0,5 mm de espessura de silício puro à temperatura ambiente, **(a)** quantos elétrons de condução estariam presentes e **(b)** quantos buracos estariam presentes?

17.2. Em um wafer com 50 mm de diâmetro × 0,5 mm de espessura de germânio puro à temperatura ambiente, **(a)** quantos elétrons de condução estariam presentes e **(b)** quantos buracos estariam presentes?

17.3. Usando dados da Tabela 17.1, crie um gráfico semelhante ao da Figura 17.3, mostrando o silício intrínseco e o germânio intrínseco no intervalo de temperatura de 27 a 200 ºC.

17.4. Superponha um gráfico da condutividade intrínseca do GaAs ao resultado do Problema 17.3.

17.5. Partindo de uma temperatura ambiente de 300 K, que aumento de temperatura é necessário para dobrar a condutividade do silício puro?

17.6. Partindo de uma temperatura ambiente de 300 K, que aumento de temperatura é necessário para dobrar a condutividade do germânio puro?

17.7. Existe uma pequena dependência com a temperatura para o espaçamento entre as bandas de energia de um semicondutor. Para o silício, essa dependência pode ser expressa como

$$E_g(T) = 1{,}152\ \text{eV} - \frac{AT^2}{T+B}$$

onde $A = 4{,}73 \times 10^{-4}$ eV/K, $B = 636$ K e T está em Kelvin. Qual é o erro percentual ao considerar o espaçamento entre as bandas a 200 ºC igual ao da temperatura ambiente?

17.8. Repita o Problema 17.7 para o GaAs, onde

$$E_g(T) = 1{,}567\ \text{eV} - \frac{AT^2}{T+B}$$

onde $A = 5{,}405 \times 10^{-4}$ eV/K e $B = 204$ K.

17.2. • Semicondutores elementares extrínsecos

17.9. Um semicondutor tipo *n* consiste na dopagem do silício com 100 ppb P, em peso. Qual é **(a)** o percentual molar de P e **(b)** a densidade atômica de átomos de P? Compare sua resposta na parte (b) com o nível de solubilidade máxima do sólido dado na Tabela 17.2.

17.10. Um silício dopado com As tem uma condutividade de $2{,}00 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ à temperatura ambiente. **(a)** Qual é o portador de carga predominante nesse material? **(b)** Qual é a densi-

dade desses portadores de carga? **(c)** Qual é a velocidade de arraste desses portadores sob um campo elétrico de 200 V/m? (Os valores de μ_e e μ_h dados na Tabela 15.5 também se aplicam para um material extrínseco com baixos níveis de impureza.)

17.11. Repita o Problema 17.10 para o caso de um silício dopado com Ga, com uma condutividade de $2{,}00 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ à temperatura ambiente.

17.12. Calcule a condutividade para o intervalo de saturação do silício dopado com 10 ppb de boro.

17.13. Calcule a condutividade para o intervalo de saturação do silício dopado com 20 ppb de boro. (Observe o Problema 17.12.)

17.14. Calcule a condutividade para o intervalo de exaustão do silício dopado com 10 ppb de antimônio.

17.15. Calcule o limite de temperatura superior do intervalo de saturação para o silício dopado com 10 ppb de boro. (Observe o Problema 17.12.)

17.16. Calcule o limite de temperatura superior do intervalo de exaustão para o silício dopado com 10 ppb de antimônio. (Observe o Problema 17.14.)

17.17. Se o limite de temperatura inferior do intervalo de saturação para o silício dopado com 10 ppb de boro for 110 ºC, calcule a condutividade extrínseca a 300 K. (Observe os problemas 17.12 e 17.15.)

17.18. Desenhe a condutividade do Si dopado com B do Problema 17.17 de uma maneira semelhante ao gráfico da Figura 17.13.

17.19. Se o limite de temperatura inferior do intervalo de exaustão para o silício dopado com 10 ppb de antimônio for 80 ºC, calcule a condutividade extrínseca a 300 K. (Observe os problemas 17.14 e 17.16.)

17.20. Desenhe o gráfico da condutividade do Si dopado com Sb do Problema 17.19 de uma maneira semelhante ao gráfico da Figura 17.9.

P 17.21. No projeto de um dispositivo em estado sólido usando Si dopado com B, é importante que a condutividade não aumente mais que 10% (com relação ao valor à temperatura ambiente) durante o tempo de operação. Considerando apenas esse fator, qual é a temperatura de operação máxima a ser especificada para esse projeto?

P 17.22. No projeto de um dispositivo em estado sólido usando Si dopado com As, é importante que a condutividade não aumente mais que 10% (com relação ao valor à temperatura ambiente) durante o tempo de operação. Considerando apenas esse fator, qual é a temperatura de operação máxima a ser especificada para esse projeto?

•17.23. (a) Na Seção 15.3, foi dito que a sensibilidade da condutividade à temperatura nos semicondutores os torna superiores aos termopares para certas medidas de temperatura de alta precisão. Esses dispositivos são conhecidos como termistores. Como um exemplo simples, considere um fio de 0,5 mm de diâmetro × 10 mm de comprimento, fabricado de silício intrínseco. Se a resistência do fio puder ser medida com precisão de $10^{-3}\ \Omega$, calcule a sensibilidade desse dispositivo à temperatura a 300 K. (*Sugestão:* As diferenças muito pequenas aqui podem lhe incentivar a desenvolver uma expressão para $d\sigma/dT$.) **(b)** Repita o cálculo para um fio de germânio intrínseco com as mesmas dimensões. **(c)** Para comparação com a sensibilidade de um condutor metálico à temperatura, repita o cálculo para um fio de cobre (padrão recozido) com as mesmas dimensões. (Os dados necessários para esse caso podem ser encontrados na Tabela 15.2.)

17.24. Uma aplicação dos semicondutores, de grande uso para os engenheiros de materiais, é o detector de estado sólido de fótons 'silício dopado com lítio', Si(Li). Esse detector é a base para a detecção das distribuições elementares em escala microestrutural, conforme ilustrado na Figura 4.33. Um fóton de raios X característico atingindo o Si(Li) promove uma série de elétrons (N) para a banda de condução, gerando um pulso de corrente, onde

$$N = \frac{\text{energia de fóton}}{\text{espaçamento entre as bandas}}.$$

Para um detector de Si(Li) que opera na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), o espaçamento entre as bandas é de 3,8 eV. Qual seria o tamanho de um pulso de corrente (N) criado por **(a)** um fóton de raios X característico do K_α do cobre ($\lambda = 0{,}1542$ nm) e **(b)** um fóton de raios X característico do K_α do ferro ($\lambda = 0{,}1938$ nm)? (A propósito, 'dopado com lítio' refere-se ao Li dopante sendo difundido para dentro do Si sob um potencial elétrico. O resultado é uma distribuição altamente uniforme do dopante.)

•17.25. Usando a informação do Problema 17.24, esboce um 'espectro' produzido pela análise química de um aço inoxidável com raios X característi-

cos. Considere que a emissão dos raios X seja proporcional à fração atômica dos elementos na amostra bombardeada por um feixe de elétrons. O espectro em si consiste de picos agudos de altura proporcional à emissão dos raios X (número de fótons). Os picos estão localizados ao longo de um eixo 'pulso de corrente (N)'. Para um aço inoxidável "18-8" (18% p Cr, 8% p Ni, Fe bal.), os seguintes picos são observados:

$$FeK_\alpha(\lambda = 0{,}1938 \text{ nm}),$$

$$FeK_\beta(\lambda = 0{,}1757 \text{ nm}),$$

$$CrK_\alpha(\lambda = 0{,}2291 \text{ nm}),$$

$$CrK_\beta(\lambda = 0{,}2085 \text{ nm}),$$

$$NiK_\alpha(\lambda = 0{,}1659 \text{ nm}),$$

e

$$NiK_\beta(\lambda = 0{,}1500 \text{ nm}).$$

(a produção de fótons K_β é menos provável do que a produção de K_α. Considere a altura de um pico K_β sendo apenas 10% do pico K_α para o mesmo elemento.)

•17.26. Usando a informação dos problemas 17.24 e 17.25, esboce um espectro produzido pela análise química de uma liga especial (75% p Ni, 25% p Cr) usando os raios X característicos.

17.3 • Semicondutores compostos

17.27. Calcule a densidade atômica de Cd na dopagem com 100 ppb do GaAs.

17.28. O espaçamento entre as bandas de energia do InSb intrínseco é de 0,17 eV. Que aumento de temperatura (com relação à temperatura ambiente = 25 ºC) é necessário para aumentar sua condutividade em **(a)** 10%, **(b)** 50% e **(c)** 100%?

17.29. Ilustre os resultados do Problema 17.28 em um gráfico tipo Arrhenius.

17.30. O espaçamento entre as bandas do ZnSe intrínseco é de 2,67 eV. Que aumento de temperatura (com relação à temperatura ambiente = 25 ºC) é necessário para aumentar sua condutividade em **(a)** 10%, **(b)** 50% e **(c)** 100%?

17.31. Ilustre os resultados do Problema 17.30 em um gráfico tipo Arrhenius.

17.32. Partindo de uma temperatura ambiente de 300 K, que aumento de temperatura é necessário para dobrar a condutividade do InSb intrínseco?

17.33. Partindo de uma temperatura ambiente de 300 K, que aumento de temperatura é necessário para dobrar a condutividade do GaAs intrínseco?

17.34. Partindo de uma temperatura ambiente de 300 K, que aumento de temperatura é necessário para dobrar a condutividade do CdS intrínseco?

17.35. Que aumento de temperatura (com relação à temperatura ambiente) é necessário para aumentar a condutividade do GaAs intrínseco em 1%?

17.36. Que aumento de temperatura (com relação à temperatura ambiente) é necessário para aumentar em 1% a condutividade do **(a)** GaAs dopado com Se e **(b)** GaAs dopado com Cd?

17.37. No semicondutor intrínseco GaAs, que fração da corrente é transportada pelos elétrons, e que fração é transportada pelos buracos?

17.38. Que fração da corrente é transportada por elétrons e que fração é transportada por buracos no **(a)** GaAs dopado com Se e **(b)** GaAs dopado com Cd, no intervalo de comportamento extrínseco?

17.4 • Semicondutores amorfos

17.39. Estime o FEA do germânio amorfo se sua densidade for reduzida em 1% com relação ao estado cristalino. (Veja o Problema Prático 4.7.)

17.40. A implantação iônica no silício cristalino pode levar à formação de uma camada superficial amorfa que se estende da superfície externa à profundidade de penetração do íon. Essa camada é considerada um defeito estrutural para o dispositivo cristalino. Qual é o tratamento apropriado para eliminar esse defeito?

17.5 • Processamento de semicondutores

17.41. Quando o nível de impureza do alumínio em uma barra de silício alcançou 1 ppb, qual teria sido a pureza do líquido na passada anterior?

17.42. Suponha que você tenha uma barra com 99% p Sn, com Pb como impureza. Determine o nível de impureza após uma passada de refinamento por zonas. (Lembre-se do diagrama de fases para o sistema Pb–Sn na Figura 9.16.)

17.43. Para a barra no Problema 17.42, qual seria o nível de impureza após **(a)** duas passadas ou **(b)** três passadas?

17.44. **(a)** Calcule o fluxo de átomos de gálio a partir de uma célula de efusão para MBE em uma pressão

de $2,9 \times 10^{-6}$ atm e uma temperatura de 970 ºC com uma área de abertura de 500 mm^2. **(b)** Se o fluxo atômico na parte (a) for projetado sobre uma área de 45.000 mm^2 no lado do substrato da câmara de crescimento, quanto tempo será necessário para se formar uma monocamada de átomos de gálio? (Considere, para simplificar, uma grade quadrada de átomos de Ga adjacentes.)

17.6 • Dispositivos semicondutores

17.45. A operação em alta freqüência dos dispositivos em estado sólido pode ser limitada pelo tempo de trânsito de um elétron através da porta entre a fonte e o dreno de um FET. Para um dispositivo operar em 1 gigahertz (10^9 s^{-1}), é necessário um tempo de trânsito de 10^{-9}. **(a)** Que velocidade do elétron é necessária para se conseguir esse tempo de trânsito através de uma porta de 1 μm? **(b)** Que intensidade de campo elétrico é necessário para se alcançar essa velocidade eletrônica no silício? **(c)** Para as mesmas largura de porta e intensidade de campo elétrico, que freqüência de operação seria alcançada com o GaAs, um semicondutor com uma mobilidade eletrônica mais alta?

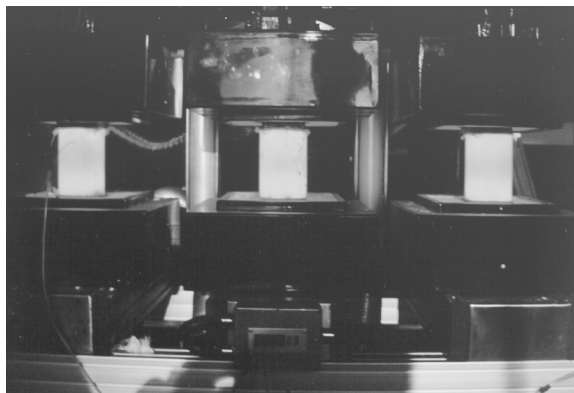
17.46. Crie uma ilustração esquemática de um transistor *n–p–n* semelhante ao caso *p–n–p* mostrado na Figura 17.19.

17.47. Crie uma ilustração esquemática de um FET de canal *n* semelhante ao FET de canal *p* mostrado na Figura 17.20.

17.48. A Figura 17.25 ilustra a conexão metálica relativamente grande necessária para se comunicar com um CI. Um limite para a escala de integração crescente nos CIs é a densidade de interconexão. Uma equação empírica útil para estimar o número de pinos de entrada/saída (E/S) de sinal no encapsulamento de um dispositivo é $P = KG^{\alpha}$, onde K e α são constantes empíricas e G é o número de portas do CI. (Uma porta é igual a, aproximadamente, quatro transistores.) Para valores de K e α iguais a 7 e 0,2, respectivamente, calcule o número de pinos para dispositivos com **(a)** 1.000, **(b)** 10.000 e **(c)** 100.000 portas.

17.49. Conforme indicamos neste capítulo, o progresso na melhoria da freqüência de operação dos dispositivos eletrônicos de alta velocidade está diretamente ligado à redução no tamanho da porta nos CIs. Com isso em mente, repita o Problema 17.45 para um dispositivo de silício de 2 gigahertz usando uma porta de 0,5 μm.

17.50. Repita o Problema 17.49 para um dispositivo de silício de 10 gigahertz usando uma porta de 0,1 μm de última geração.

Capítulo 18 Materiais magnéticos

Cada um destes lingotes de aço está sendo aquecido uniformemente de uma maneira econômica por duas bobinas adjacentes, que usam uma corrente elétrica oscilante para produzir um fluxo magnético oscilante e o resultante aquecimento, devido à 'histerese' de um material de núcleo ferromagnético. (Cortesia da CoreFlux Heating Systems.)

Depois de nos concentrarmos nos principais materiais eletrônicos e ópticos, concluímos a Parte III do livro com uma discussão sobre os materiais magnéticos. O assunto requer uma rápida discussão sobre *magnetismo*, um ramo importante da física que está intimamente associado aos fenômenos eletrônicos tratados nos três capítulos anteriores. A introdução é um tanto detalhada, pois o vocabulário básico associado aos termos e unidades magnéticas não é tão conhecido quanto alguns outros tratados anteriormente no livro (por exemplo, conceitos básicos de química e mecânica).

Embora os materiais apresentem diversos comportamentos magnéticos, um dos tipos mais importantes é o *ferromagnetismo* associado, como o nome indica, às ligas metálicas que contêm ferro. A *estrutura de domínios* em escala microscópica desses materiais permite sua resposta distinta aos campos magnéticos. O *ferrimagnetismo* é uma variação sutil do comportamento ferromagnético encontrado em diversos compostos cerâmicos. Os *ímãs metálicos* são tradicionalmente caracterizados como 'moles' ou 'duros' em termos de seu comportamento ferromagnético relativo. Essa nomenclatura é convenientemente associada à dureza mecânica. Os principais exemplos de *ímãs moles* são as ligas de ferro–silício normalmente usadas em aplicações de energia elétrica, onde a magnetização da liga (por exemplo, em um núcleo de transformador) é facilmente revertida. Ao contrário, certas ligas são *ímãs duros*, que são úteis como *ímãs permanentes*. *Ímãs cerâmicos* são bastante usados e mais bem ilustrados pelos muitos compostos de *ferrita* baseados na estrutura cristalina inversa à do *espinélio*. Alguns ímãs cerâmicos exibem a propriedade exclusiva da *supercondutividade*. Supercondutores cerâmicos, ao contrário de seus equivalentes metálicos, possuem temperaturas de operação relativamente altas e, portanto, aplicações em potencial mais amplas. Para avaliar melhor a natureza desses diversos materiais magnéticos, agora veremos uma rápida discussão sobre os fundamentos do comportamento magnético.

18.1 Magnetismo

Um exemplo simples de **magnetismo**, o fenômeno físico associado à atração de certos materiais, é mostrado na Figura 18.1. Um anel de corrente elétrica gera uma região de atração física, ou **campo magnético**, representado por um conjunto de **linhas de fluxo magnético**. A magnitude e a direção do campo magnético em qualquer ponto perto do anel de corrente são dadas por **H**, uma grandeza vetorial. Alguns materiais são inerentemente magnéticos; ou seja, eles podem gerar um campo magnético sem uma corrente elétrica macroscópica. O ímã em barra mostrado na Figura 18.2 é um exemplo simples. Ele exibe uma orientação de **dipolo** identificável (norte–sul). Grande parte da utilidade do magnetismo, naturalmente, é a força de

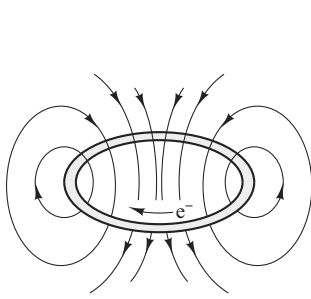



Figura 18.1 Uma ilustração simples do magnetismo mostra o campo magnético (visto como linhas de fluxo magnético) gerado em torno de um anel de corrente elétrica.

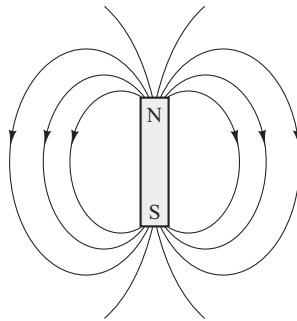



Figura 18.2 Um material magnético pode gerar um campo magnético sem uma corrente elétrica. Esse ímã em barra simples é um exemplo disso.

Figura 18.3 Atração de dois ímãs em barra adjacentes.

atração que ele pode fornecer. A Figura 18.3 ilustra esse conceito com a atração de dois ímãs adjacentes. Observe a orientação desses dois ímãs. O 'emparelhamento' de dipolos é uma representação simbólica da interação de orbitais eletrônicos, que ocorre em escala atômica nos materiais magnéticos. Retornaremos a esse ponto quando definirmos o ferromagnetismo, na próxima seção.

Para o espaço livre em torno de uma fonte de campo magnético, podemos definir uma **indução**, **B**, cuja magnitude é a **densidade de fluxo**. A indução está relacionada à **intensidade do campo magnético**, **H**, por

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \tag{18.1}$$

onde μ_0 é a **permeabilidade** do vácuo. Se um sólido for inserido no campo magnético, a magnitude da indução mudará, mas ainda poderá ser expressa de uma forma semelhante,

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \tag{18.2}$$

onde μ é a permeabilidade do sólido. É útil observar que essa equação básica para o comportamento magnético é uma analogia direta da relação mais comumente expressa para o comportamento eletrônico, a lei de Ohm. Se considerarmos nossa declaração básica da lei de Ohm do Capítulo 15,

$$V = IR \tag{15.1}$$

e a combinarmos com as definições de resistividade e condutividade (também do Capítulo 15),

$$\rho = \frac{RA}{l} \tag{15.2}$$

e

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{15.3}$$

obtemos uma forma alternativa para a lei de Ohm:

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l} \tag{18.3}$$

Aqui, I/A é a densidade de corrente e V/l é o gradiente de potencial. Então, vemos que a indução magnética (**B**) é semelhante à densidade de corrente, e que a intensidade do campo magnético (**H**) é semelhante ao gradiente de potencial (intensidade do campo elétrico), com a permeabilidade (μ) correspondendo à condutividade. A presença do sólido alterou a indução. A contribuição isolada do sólido é ilustrada pela expressão

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \tag{18.4}$$

onde **M** é chamado de **magnetização** do sólido e o termo $\mu_0\mathbf{M}$ representa o campo de indução magnética 'extra' associado ao sólido. A magnetização, **M**, é a densidade volumétrica dos momentos de dipolo magnético associados à estrutura eletrônica do sólido.

As unidades para esses diversos termos magnéticos são webers*/m² para B (a magnitude de **B**), webers/ampère-metro ou henries**/m para μ, e ampères/m para H e M. A magnitude de μ_0 é $4\pi \times 10^{-7}$ H/m/(= N/A²). Às vezes, é conveniente descrever o comportamento magnético de um sólido em termos de sua **permeabilidade relativa**, μ_r, dada por

$$\mu_r \equiv \frac{\mu}{\mu_0} \tag{18.5}$$

a qual, naturalmente, não tem dimensão. Essas várias unidades estão no sistema metro-kilograma-segundo (mks) e são coerentes com aquelas aceitas no sistema SI.

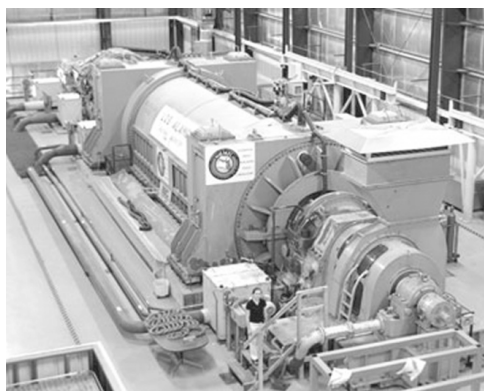
* Wilhelm Eduard Weber (1804–1891), físico alemão, foi um colaborador de Gauss durante muito tempo. Ele desenvolveu um sistema lógico de unidades para a eletricidade, a fim de complementar o sistema para o magnetismo desenvolvido por Gauss. Além disso, com Gauss, ele construiu um dos primeiros telégrafos práticos.

**Joseph Henry (1797–1878), físico norte-americano. Assim como Weber, Henry desenvolveu um telégrafo, mas não estava interessado no retorno financeiro. Ele deixou para Samuel Morse a oportunidade de patentear a idéia. Ele teve sucesso na criação do eletroímã mais poderoso de sua época, e mais tarde desenvolveu o conceito do motor elétrico.

Alguns sólidos altamente condutores, como os metais cobre e ouro, possuem permeabilidades relativas ligeiramente menores que 1 (cerca de 0,99995, para ser exato). Esses materiais exibem **diamagnetismo**. Com efeito, a estrutura eletrônica do material responde a um campo magnético aplicado gerando um pequeno campo oposto. Diversos sólidos possuem permeabilidades relativas ligeiramente maiores que 1 (entre 1,00 e 1,01). Esses materiais exibem **paramagnetismo**. Suas estruturas eletrônicas lhes permitem criar um campo de reforço paralelo ao campo aplicado. O efeito magnético para materiais diamagnéticos e paramagnéticos é pequeno. A Figura 18.4 ilustra um gráfico B–H para essas duas categorias. Para as propriedades magnéticas, o gráfico B–H é comparável ao gráfico σ-$\in$ para o comportamento mecânico, e será usado freqüentemente no restante deste capítulo. Contudo, existe outra categoria de comportamento magnético na qual a permeabilidade relativa é substancialmente maior que 1 (até 10^6). Essas magnitudes possibilitam aplicações de engenharia importantes e são o assunto da próxima seção.

O MUNDO DOS MATERIAIS

O National High Magnetic Field Laboratory

O conjunto de 10 laboratórios nacionais gerenciados pelo Department of Energy (DOE) é um benefício ímpar para as comunidades de ciência e engenharia. Cada uma dessas grandes instituições contém instalações únicas, normalmente representando capacidades experimentais sem paralelo. Um bom exemplo é o National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) no Los Alamos National Laboratory (LANL). Organizado em conjunto pelo DOE e pela National Science Foundation (NSF), e operando em colaboração com instalações relacionadas na Florida State University e na University of Florida, o NHMFL é alimentado pelo maior gerador de energia do país (1,4 bilhões de volt-ampères).

O gerador de energia de 1,4 bilhões de volt-ampères no National High Magnetic Field Laboratory. (Cortesia do Laboratório Nacional de Los Alamos.)

O NHMFL é um dos principais centros de pesquisa em campo magnético pulsado do mundo, abrigando aproximadamente 150 pesquisadores visitantes a cada ano. Na foto a seguir, os pesquisadores são vistos examinando dados de ímãs de 60 tesla que fornecem um pulso de 25 milissegundos. (Um tesla = 1 N/A•m. Para fins de comparação, os ímãs típicos de laboratórios universitários possuem campos magnéticos da ordem de 0,1 a 1 tesla.) Os ímãs de 60 tesla são usados para estudar magnetotransporte, magnetização e condutividade de radiofreqüência nos materiais.

Ao operar em cargas de pico, os diversos ímãs no NHMFL possuem energias magnéticas entre 0,5 e 100 megajoules. Dado que um megajoule é aproximadamente equivalente a duas bananas de dinamite, as experiências no NHMFL apresentam desafios únicos aos materiais. Engenheiros e metalurgistas do LANL trabalharam com o NHMFL para desenvolver uma série de condutores nanoestruturados e novos materiais de reforço para fornecer a resistência mecânica necessária sob essas condições experimentais severas.

Pesquisadores examinando dados dos ímãs com 'pulsos curtos' de 60 tesla. (Cortesia do Laboratório Nacional de Los Alamos.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 18.1

Uma intensidade de campo magnético de $2{,}0 \times 10^5$ ampères/m (fornecida por um ímã em barra comum) é aplicada a um material paramagnético com uma permeabilidade relativa de 1,01. Calcule os valores de $|\mathbf{B}|$ e $|\mathbf{M}|$.

SOLUÇÃO

Podemos reescrever a Equação 18.4 como

$$B = \mu H = \mu_0(H + M)$$

onde $B = |\mathbf{B}|$ e $M = |\mathbf{M}|$
Usando a primeira igualdade, obtemos

$$\begin{aligned} B &= \mu H \\ &= \mu_r \mu_0 H \\ &= (1{,}01)(4\pi \times 10^{-7} \text{ henry/m})(2{,}0 \times 10^5 \text{ ampères/m}) \\ &= 0{,}254 \text{ henry} \cdot \text{ampères/m}^2 \\ &= 0{,}254 \text{ weber/m}^2 = |\mathbf{B}| \end{aligned}$$

Usando a segunda igualdade, obtemos

$$\mu H = \mu_0(H + M)$$

e

$$\mu H - \mu_0 H = \mu_0 M$$

ou

$$\frac{\mu}{\mu_0} H - H = M$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} M &= \left(\frac{\mu}{\mu_0} - 1\right) H = (\mu_r - 1)H \\ &= (1{,}01 - 1)(2{,}0 \times 10^5 \text{ ampères/m}) \\ &= 2{,}0 \times 10^3 \text{ ampères/m} = |\mathbf{M}| \end{aligned}$$

PROBLEMA PRÁTICO 18.1

No Exemplo de Problema 18.1, calculamos a indução e a magnetização de um material paramagnético sob uma intensidade de campo aplicada de $2{,}0 \times 10^5$ ampères/m. Repita esse cálculo para o caso de outro material paramagnético que possui uma permeabilidade relativa de 1,005.

18.2 Ferromagnetismo

Para alguns materiais, a indução aumenta drasticamente com a intensidade do campo. A Figura 18.5 ilustra esse fenômeno, **ferromagnetismo**, que está em

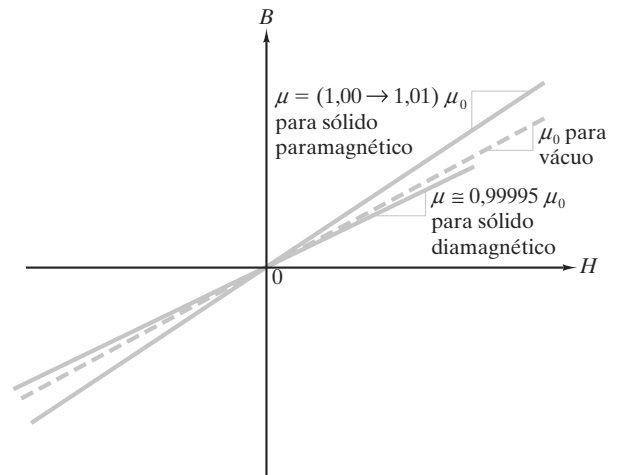



Figura 18.4 Comparação entre diamagnetismo e paramagnetismo em um gráfico de indução (B) em função da intensidade do campo magnético (H). Nenhum desses fenômenos tem importância prática à engenharia, devido ao modesto nível de indução que pode ser gerado.

nítido contraste com o comportamento simples e linear mostrado na Figura 18.4. O termo *ferromagnetismo* vem da antiga associação do fenômeno a materiais ferrosos ou que contêm ferro. Você deverá se lembrar, da Seção 15.4, que os materiais ferroelétricos têm esse nome porque exibem um gráfico de polarização em função do campo elétrico semelhante à curva B–H da Figura 18.5. Em geral, os materiais ferroelétricos não contêm ferro como componente significativo.

As setas na Figura 18.5 permitem seguir a indução, B, em função da intensidade do campo magnético, H. Inicialmente, a amostra estudada foi 'desmagnetizada', com $B = 0$ na ausência de um campo ($H = 0$). A aplicação inicial do campo gera um pequeno aumento na indução de uma maneira comparável à de um material paramagnético. No entanto, após um modesto aumento do campo, ocorre um aumento brusco na indução. Com um aumento maior na intensidade do campo, a magnitude da indução se estabiliza em uma **indução de saturação**, B_s. A magnetização, M, introduzida na Equação 18.4, na verdade é a quantidade de saturação. Uma inspeção de perto nessa equação indica que B, que inclui uma contribuição $\mu_0 H$, continuará a aumentar com o aumento de H. Como a magnitude de B é muito maior do que a de $\mu_0 H$ no ponto de saturação, B parece se estabilizar, e o termo *indução de saturação* é bastante utilizado. Na verdade, a indução nunca se satura verdadeiramente.

Igual em significado ao valor grande de B_s é o fato de que grande parte dessa indução é retida na remoção do campo. Seguindo a curva B–H enquanto o campo é removido (setas à esquerda), a indução cai para uma **indução remanescente**, B_r, diferente de zero, em uma intensidade de campo $H = 0$. Para remover essa indução remanescente, o campo precisa ser revertido. Ao fazer isso,

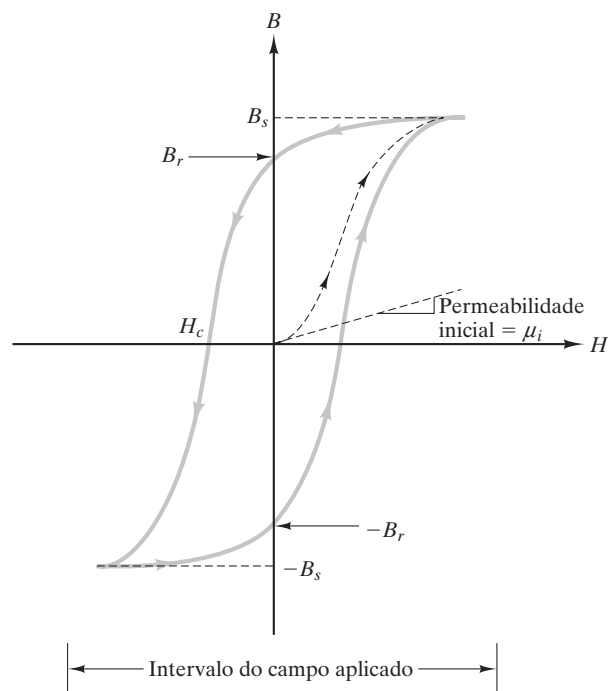



Figura 18.5 Em contraste com o gráfico mostrado na Figura 18.4, o gráfico *B–H* para um material ferromagnético indica utilidade substancial para aplicações em engenharia. Um grande aumento em *B* ocorre durante a magnetização inicial (mostrada pela linha tracejada). A indução alcança um valor grande, de 'saturação' (B_s) na aplicação de uma intensidade de campo suficiente. Grande parte dessa indução é retida na remoção do campo (B_r = indução remanescente). Um campo coercivo (H_c) é exigido para reduzir a indução a zero. Alternando a intensidade do campo através do intervalo indicado, o gráfico *B–H* segue continuamente o percurso mostrado como uma linha sólida. Esse percurso é conhecido como ciclo de histerese.

B é reduzido a zero em um **campo coercivo** (às vezes chamado de **força coerciva**), H_c. Continuando a aumentar a magnitude do campo inverso, o material pode novamente ser saturado (em uma indução $-B_s$). Como antes, uma indução remanescente ($-B_r$) permanece quando o campo é reduzido a zero. A linha tracejada com setas na Figura 18.5 representa a magnetização inicial, mas a linha sólida representa um percurso completamente reversível, que continuará a ser traçado à medida que o campo for aumentado e diminuído entre os extremos indicados. A linha sólida é conhecida como **ciclo de histerese**.

Para entender a natureza desse ciclo de histerese, temos de explorar a estrutura nas escalas atômica e microscópica desse material. Como observamos na Seção 18.1, um anel de corrente é a origem de determinada orientação de um campo magnético (veja a Figura 18.1). Esse anel fornece um modelo primitivo de uma contribuição do movimento orbital dos elétrons em um átomo. Mais importante para nossa discussão atual é a contribuição magnética do **spin eletrônico**. Esse fenômeno, às vezes, é parecido com o movimento de um planeta girando, independentemente de seu movimento orbital. Embora seja um conceito útil para visualizar essa contribuição, o spin do elétron na realidade é um efeito relativístico associado ao momento angular intrínseco do elétron. De qualquer forma, a magnitude do dipolo magnético, ou **momento magnético**, devida ao spin eletrônico, é o **magnéton de Bohr***, μ_B(= 9,27 × 10^{-24} ampère · m^2). Essa pode ser uma quantidade positiva (para 'spin para cima') ou negativa (para 'spin para baixo'). A orientação dos spins, naturalmente, é relativa, mas é importante em termos da contribuição magnética dos elétrons associados. Em uma camada atômica preenchida, os elétrons estão todos emparelhados, com cada par consistindo de elétrons de spins opostos e momento magnético líquido nulo ($+\mu_B - \mu_B = 0$). A configuração eletrônica dos átomos foi discutida na Seção 2.1, e é dada em detalhes para os elementos no Apêndice 1. Inspecionando o Apêndice 1, pode-se ver que a adição de elétrons nas camadas orbitais dos elementos prossegue em um padrão simples e sistemático a partir do elemento 1 (hidrogênio) até o elemento 18 (argônio). O padrão de inclusão de elétrons muda, porém, à medida que nos movemos além do elemento 18. Os elétrons são primeiro acrescentados ao orbital 4*s* para os elementos 19 (potássio) e 20 (cálcio), e depois as adições subseqüentes envolvem novamente o preenchimento do orbital 3*d*. Um orbital interno não-preenchido cria a possibilidade de elétrons não-emparelhados, que é exatamente o caso para os elementos 21 (escândio) a 28 (níquel). Esses elementos são chamados de **metais de transição**, elementos na tabela periódica que representam uma mudança gradual dos elementos fortemente eletropositivos dos grupos I A e II A para os elementos mais eletronegativos dos grupos I B e II B. Os elementos de 21 a 28 representam, na verdade, o primeiro grupo de metais de transição. Uma inspeção mais minuciosa do Apêndice 1 revela grupos adicionais de elementos, em que os orbitais internos são sistematicamente preenchidos, fornecendo, assim, alguns elétrons não-emparelhados. Uma ilustração mais detalhada da estrutura eletrônica do orbital 3*d* para os metais de transição é dada na Figura 18.6. Cada elétron não-emparelhado contribui com um único magnéton de Bohr para a 'natureza magnética' do metal. O número de magnétons de Bohr por elemento é dado na Figura 18.6. Vemos que o ferro (elemento 26) é um dos metais de transição e possui quatro elétrons 3*d* não-emparelhados e, conseqüentemente, uma contribuição de $4\mu_B$. Assim, o ferromagnetismo é claramente associado ao ferro, mas podemos identificar vários outros metais de transição com o mesmo comportamento.

* Niels Henrik David Bohr (1885–1962), físico dinamarquês, foi uma importante força no desenvolvimento da física atômica. Ele talvez seja mais lembrado pelo desenvolvimento do modelo do átomo de hidrogênio simples, que lhe permitiu explicar seu espectro característico.

Figura 18.6 Estrutura eletrônica do orbital 3*d* para metais de transição. Os elétrons não-emparelhados contribuem para a natureza magnética desses metais.

plano (110) no ccc Fe × α

Cada = $4\mu_B$

Figura 18.7 O alinhamento dos momentos magnéticos para átomos adjacentes leva ao grande momento magnético líquido (e B_s em um gráfico *B*–*H*) para o sólido. O exemplo aqui é ferro ccc puro à temperatura ambiente.

Agora, podemos compreender por que os metais de transição podem ter altos valores de indução. Se os átomos adjacentes na estrutura cristalina têm seus momentos magnéticos líquidos alinhados, o resultado é um momento magnético substancial para o cristal (Figura 18.7). A tendência dos átomos adjacentes de ter momentos magnéticos alinhados é uma conseqüência da **interação de troca** entre spins de elétrons adjacentes nos átomos adjacentes. Isto é simplesmente o caso de uma configuração eletrônica estabilizando o sistema como um todo. Como tal, esse caso é semelhante ao compartilhamento de elétrons que é a base da ligação covalente (Seção 2.3). A interação de troca é uma função sensível da cristalografia. Em um ferro α (ccc), o grau de interação (e a indução de saturação resultante) varia com a direção cristalográfica. Mais significativamente, o ferro γ (cfc) é paramagnético, o que permite que aços inoxidáveis austeníticos (Seção 11.1) sejam usados em projetos que exigem aços 'não-magnéticos'.

A Figura 18.7 mostra como um alto valor de indução (B_s) é possível, mas também levanta uma nova questão quanto a como a indução pode ser nula. A resposta a essa pergunta e a explicação relacionada da forma do ciclo de histerese ferromagnético vêm do nível microestrutural. O caso de um cristal de ferro não-magnetizado com $B = 0$ é mostrado na Figura 18.8. A microestrutura é composta de **domínios**, que têm uma aparência semelhante aos grãos policristalinos. Contudo, essa ilustração representa um monocristal. Todos os domínios têm uma orientação cristalográfica comum. Domínios adjacentes diferem não na orientação cristalográfica, mas na orientação de momentos magnéticos. Tendo volumes iguais de momentos orientados de forma oposta, o efeito líquido é a indução nula. O aumento dramático na indução durante a magnetização inicial deve-se a uma grande fração de momentos atômicos individuais orientados em uma direção paralela à direção do campo aplicado (Figura 18.9). Com efeito, os domínios orientados favoravelmente ao campo aplicado 'crescem' à custa daqueles orientados desfavoravelmente. Podemos entender a facilidade com que esse crescimento pode ocorrer observando a 'estrutura' magnética do contorno entre domínios adjacentes. Uma **parede de Bloch***, mostrada na Figura 18.10, é uma região estreita onde

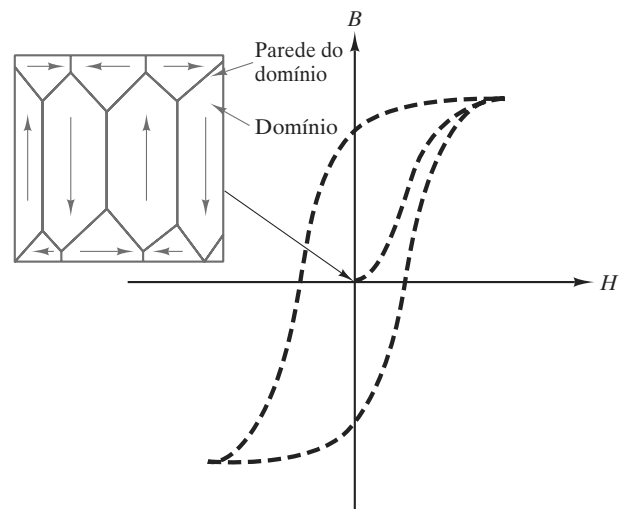



Figura 18.8 A estrutura de domínios em um cristal de ferro não-magnetizado fornece um *B* líquido = 0, embora domínios individuais tenham o grande momento magnético indicado pela Figura 18.7.

* Felix Bloch (1905–1983), físico suíço-americano. Além de suas contribuições para o entendimento do magnetismo no estado sólido, o trabalho de Bloch na física nuclear levou ao desenvolvimento da ressonância magnética nuclear, um acréscimo importante aos campos da química analítica e, mais recentemente, das imagens médicas.

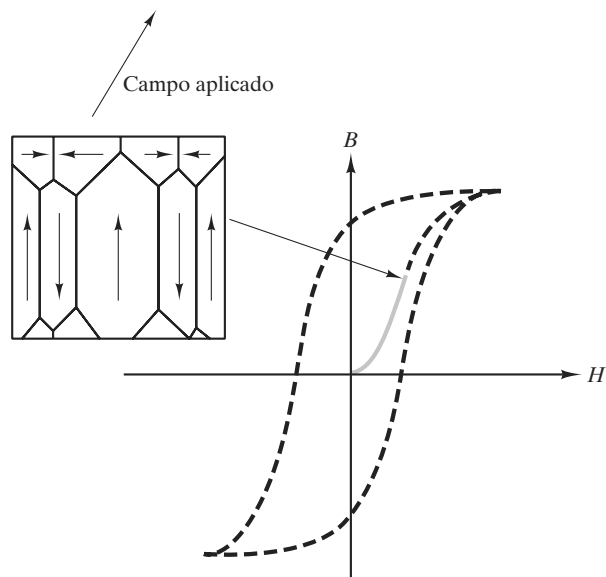



Figura 18.9 O aumento abrupto de B durante a magnetização inicial é devido ao crescimento do domínio.

Figura 18.10 A parede do domínio, ou de Bloch, é uma região estreita onde os momentos atômicos mudam a orientação em 180°. O movimento da parede do domínio (implicado nas figuras 18.8 e 18.9) simplesmente envolve um deslocamento nessa região de reorientação. Nenhuma migração atômica é exigida.

a orientação dos momentos atômicos muda sistematicamente por 180°. Durante o crescimento de domínio, a **parede do domínio** se desloca em uma direção para favorecer o domínio mais proximamente orientado com o campo aplicado. A Figura 18.11 acompanha a microestrutura de domínios durante o curso do ciclo de histerese ferromagnético.

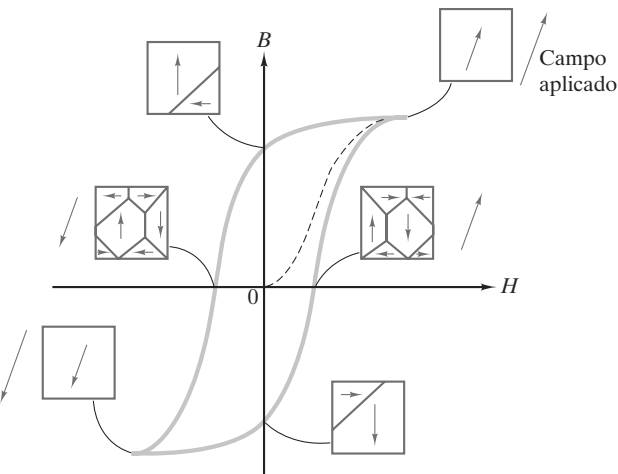



Figura 18.11 Resumo das microestruturas de domínios durante o curso de um ciclo de histerese ferromagnético.

EXEMPLO DE PROBLEMA 18.2

A estrutura eletrônica dos orbitais 3*d* para uma série de metais de transição (Sc até Cu) é mostrada na Figura 18.6. Faça uma ilustração semelhante para os orbitais 4*d* (e momentos magnéticos resultantes) para a série: Y até Pd.

SOLUÇÃO

A ilustração basicamente pode ser feita por inspeção. A população do orbital 4*d* está disponível no Apêndice 1. Observe que, no preenchimento dos orbitais *d*, os pares eletrônicos formam um 'último recurso' quando são envolvidos mais de cinco elétrons.

Número atômico	Elemento	Estrutura eletrônica do 4*d*					Momento (μ_B)
39	Y	↑					1
40	Zr	↑	↑				2
41	Nb	↑	↑	↑	↑		4
42	Mo	↑	↑	↑	↑	↑	5
43	Tc	↑↓	↑	↑	↑	↑	4
44	Ru	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
45	Rh	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
46	Pd	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

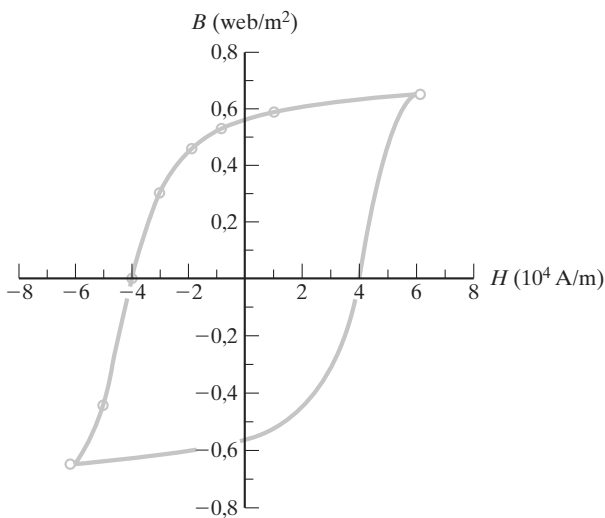
EXEMPLO DE PROBLEMA 18.3

Os dados a seguir são obtidos para uma liga cunife (cobre–níquel–ferro) durante a geração de um ciclo de histerese ferromagnético em estado estacionário, como aquele mostrado na Figura 18.5:

H (ampères/m)	*B* (weber/m²)
6×10^4	0,65 (ponto de saturação)
1×10^4	0,58
0	0,56
-1×10^4	0,53
-2×10^4	0,46
-3×10^4	0,30
-4×10^4	0
-5×10^4	−0,44
-6×10^4	−0,65

(a) Desenhe o gráfico dos dados.
(b) Qual é a indução remanescente?
(c) Qual é o campo coercivo?

SOLUÇÃO

(a) Um gráfico dos dados revela metade do ciclo de histerese. A metade restante pode ser desenhada como uma imagem espelho:

(b) $Br = 0{,}56$ weber/m² (em $H = 0$).
(c) $Hc = -4 \times 10^4$ ampères/m (em $B = 0$).
Nota: O uso do sinal negativo para H_c é um pouco arbitrário devido à simetria do ciclo de histerese.

PROBLEMA PRÁTICO 18.2

No Exemplo de Problema 18.2, ilustramos a estrutura eletrônica e os momentos magnéticos resultantes para os orbitais 4*d* de uma série de metais de transição. Produza uma ilustração semelhante para os orbitais 5*d* da série Lu até Au.

PROBLEMA PRÁTICO 18.3

Conforme indicado no início da Seção 18.2, a magnetização, em vez da indução, é a quantidade que se satura durante a histerese ferromagnética. **(a)** Para o caso dado no Exemplo de Problema 18.3, qual é a indução de saturação? **(b)** Qual é a magnetização de saturação nesse ponto?

18.3 Ferrimagnetismo

Ferromagnetismo é a base da maioria dos ímãs metálicos úteis a serem discutidos na Seção 18.4. Para os ímãs cerâmicos (Seção 18.5), um mecanismo ligeiramente diferente está envolvido. O comportamento de histerese, como mostra a Figura 18.5, é basicamente o mesmo. No entanto, a estrutura cristalina das cerâmicas magnéticas mais comuns leva a algum **emparelhamento de spins antiparalelos** (onde antiparalelo é definido como paralelo, mas em direção oposta), reduzindo, assim, o momento magnético líquido abaixo do que é possível nos metais. Esse fenômeno semelhante é diferenciado do ferromagnetismo por uma grafia ligeiramente diferente, **ferrimagnetismo**. Como a natureza da estrutura e do movimento de domínios (associada à histerese, como mostra a Figura 18.11) não é diferente, vamos passar para a distinção que ocorre em escala atômica. Os ímãs cerâmicos mais importantes comercialmente estão associados à estrutura cristalina do *espinélio* ($MgAl_2O_4$), que foi ilustrada na Figura 3.15. Essa foi uma das estruturas cristalinas mais complexas explicadas no Capítulo 3. A célula unitária cúbica contém 56 íons, dos quais 32 são ânions O^{2-}. O comportamento magnético está associado às 24 posições dos cátions restantes. Naturalmente, o próprio espinélio é não-magnético, pois nem o Mg^{2+} nem o Al^{3+} são íons de metais de transição. Contudo, alguns compostos que contêm íons de metais de transição se cristalizam nessa estrutura. Um número ainda maior se cristaliza na estrutura, intimamente relacionada, inversa à do *espinélio*, também discutida na Seção 3.3. Para a estrutura do espinélio 'normal', os íons divalentes (M_I^{2+}) são tetraedricamente (quatro vezes) coordenados por íons O^{2-}, e os íons trivalentes (M_{II}^{3+}) são octaedricamente coordenados (seis vezes). Essa estrutura corresponde a 8 íons divalentes e 16 trivalentes por célula unitária. Para a estrutura inversa à do espinélio, os íons trivalentes ocupam os sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos. Os íons divalentes ocupam a metade restante dos sítios octaédricos. Essa estrutura corresponde aos 16 íons trivalentes sendo igualmente divididos entre sítios tetraédricos e octaédricos. Todos os 8 íons divalentes estão, localizados em sítios octaédricos.

O modelo histórico de um material magnético é a **magnetita** (Fe_3O_4 = $FeFe_2O_4$), com os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} sendo distribuídos na configuração inversa à do espinélio. Nossa necessidade de realizar um inventário detalhado da distribuição de cátions entre os sítios disponíveis é devida a um fato importante: os momentos magnéticos dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos são antiparalelos. Portanto, a distribuição uniforme dos íons trivalentes entre esses dois sítios na estrutura inversa à do espinélio leva ao cancelamento de sua contribuição para o momento magnético líquido para o cristal. O momento líquido, portanto, é fornecido pelos íons divalentes. O número de magnétons de Bohr fornecido por vários íons de metais de transição é resumido na Tabela 18.1. O momento magnético líquido para uma célula unitária de magnetita pode ser previsto pelo uso dessa tabela como sendo oito vezes o momento magnético do Fe^{2+} divalente (= 8 × 4 μ_B = 32 μ_B), que está em bom acordo com o valor medido de 32,8 μ_B baseado na indução de saturação para a magnetita.

EXEMPLO DE PROBLEMA 18.4

No texto, o momento magnético calculado para uma célula unitária de magnetita (32 μ_B) estava próximo do valor medido de 32,8 μ_B. Faça um cálculo semelhante para a ferrita de níquel, que tem um valor medido de 18,4 μ_B.

SOLUÇÃO

Assim como no caso da magnetita, existe um número igual de íons de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e octaédricos (antiparalelos). O momento magnético líquido é determinado unicamente pelos íons B divalentes (Ni^{2+}). Usando a Tabela 18.1, obtemos

momento magnético/célula unitária

= (nº Ni^{2+}/célula unitária)(momento Ni^{2+})

$= 8 \times 2\mu_B = 16\mu_B$

Nota: Esse cálculo representa um erro de

$$\frac{18,4 - 16}{18,4} \times 100\% = 13\%$$

Essa discrepância é em grande parte devida a uma falta de estequiometria perfeita para a ferrita comercial, fornecendo alguma contribuição para o momento magnético líquido pelo Fe^{3+}.

Tabela 18.1 Momento magnético de diversos íons de metais de transição

Íon	Momento (μ_B)[a]
Mn^{2+}	5
Fe^{2+}	4
Fe^{3+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

[a] μ_B = 1 magnéton de Bohr = 9,27 × 10^{-24} ampère · m^2.

EXEMPLO DE PROBLEMA 18.5

Qual seria a magnetização de saturação, $|\boldsymbol{M}_s|$, para a ferrita de níquel descrita no Exemplo de Problema 18.4? (O parâmetro de rede para a ferrita de níquel é 0,833 nm.)

SOLUÇÃO

A magnetização é definida em relação à Equação 18.4 como a densidade volumétrica dos momentos de dipolo magnético. O momento magnético por célula unitária, assumindo a saturação (ou seja, o alinhamento paralelo de oito momentos do Ni^{2+}), é dado no Exemplo de Problema 18.4 como 18,4 μ_B. Portanto, a magnetização de saturação é

$$|M_s| = \frac{18,4\mu_B}{vol.\ da\ cél.\ unit.}$$

$$= \frac{(18,4)(9,274 \times 10^{-24}\ \mathrm{A \cdot m^2})}{(0,833 \times 10^{-9}\ \mathrm{m})^3}$$

$$= 2,95 \times 10^5\ \mathrm{A/m}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 18.4

Calcule o momento magnético de uma célula unitária de ferrita de cobre. (Veja o Exemplo de Problema 18.4.)

PROBLEMA PRÁTICO 18.5

Calcule a magnetização de saturação para a ferrita de cobre descrita no Problema Prático 18.4. (O parâmetro de rede para a ferrita de cobre é 0,838 nm.) (Veja o Exemplo de Problema 18.5.)

18.4 Ímãs metálicos

Os **ímãs metálicos** importantes comercialmente são ferromagnéticos. Em geral, esses materiais são classificados como magneticamente moles ou duros. Os materiais ferromagnéticos com paredes de domínio facilmente movidas pelos campos aplicados são chamados de **magneticamente moles**. Aqueles com paredes de

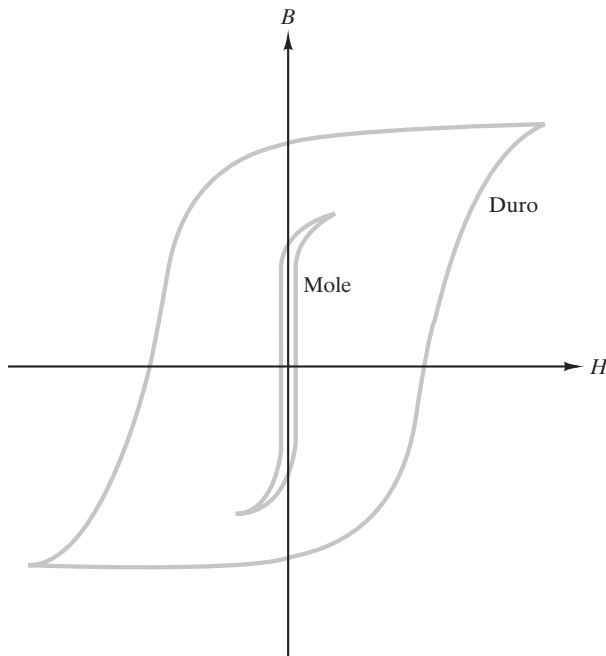



Figura 18.12 Comparação dos ciclos de histerese típicos para ímãs 'moles' e 'duros'.

domínio menos móveis são chamados de **magneticamente duros**. Os fatores composicionais e estruturais que levam à dureza magnética geralmente são os mesmos daqueles que produzem dureza mecânica (veja a Seção 6.4). A aparência relativa dos ciclos de histerese para materiais moles e duros pode ser vista na Figura 18.12. Até o desenvolvimento recente de supercondutores cerâmicos, os melhores exemplos dos ímãs supercondutores eram certos metais, como Nb e suas ligas.

MATERIAIS MAGNETICAMENTE MOLES

O maior uso dos materiais magnéticos está na geração de energia. Um exemplo comum é o núcleo ferromagnético de um transformador. Essa aplicação exige um ímã mole. A área em um ciclo de histerese ferromagnético representa a energia consumida ao se percorrer o ciclo. Para aplicações de alimentação com corrente alternada (CA), o ciclo pode ser percorrido em freqüências de 50 a 60 Hz (hertz*, ou ciclos por segundo) e maiores. Como resultado, o ciclo de histerese de uma pequena área de um ímã mole (Figura 18.12) proporciona uma fonte mínima de **perda de energia**. Naturalmente, uma pequena área do ciclo é importante, mas uma indução de saturação (B_s) alta é igualmente desejável para minimizar o tamanho do núcleo do transformador.

Uma segunda fonte de perda de energia em aplicações de CA é a geração de correntes elétricas flutuantes (**correntes parasitas**) induzidas pelo campo magnético flutuante. A perda de energia vem diretamente do **aquecimento Joule**** (= I^2R, onde I é corrente e R é resistência). Essa perda pode ser reduzida aumentando a resistividade do material. À primeira vista, aumentar a resistividade pareceria aumentar o termo I^2R porque a resistividade é proporcional à resistência, R. Mas a redução na corrente, I, que é um termo ao quadrado, mais do que compensa pela magnitude aumentada de R (ou seja, $I^2R = [V^2/R^2]R = V^2/R$). Por esse motivo, as ligas de ferro–silício de resistência mais alta substituíram os aços carbono comuns em aplicações de energia de baixa freqüência.*** A adição de silício também aumenta a permeabilidade magnética e, conseqüentemente, B_s. Uma melhoria adicional das propriedades magnéticas é produzida por folhas laminadas a frio do aço de silício. Esse processo tira proveito da maior permeabilidade ao longo de certas direções cristalográficas. A produção dessa **microestrutura de orientação preferencial**, ou **texturizada**, é mostrada na Figura 18.13. A Figura 18.14 fornece uma comparação da magnetização inicial para três materiais: um ferro fundido comum ao carbono (3% p C), uma liga com textura aleatória Fe–3,25% p Si, e uma liga com textura (100) [001] Fe–3,25% p Si. Algumas propriedades magnéticas típicas de vários metais magnéticos moles são dadas na Tabela 18.2. As ligas de ferro–níquel listadas fornecem maior permeabilidade em campos fracos que, por sua vez, resultam em desempenhos superiores de equipamentos de comunicação de alta fidelidade. Essa fidelidade é possível pelo sacrifício da indução de saturação.

Uma das primeiras aplicações comerciais dos metais amorfos (veja as seções 4.5 e 11.1) foi como fitas para aplicações de ímãs moles. Essas ligas ferrosas são quimicamente distintas dos aços convencionais, pois o boro, em vez do carbono, é o elemento de liga principal. A ausência de contornos de grão nesse material aparentemente é responsável pelo fácil movimento das paredes de domínio. Esse fator é associado à resistividade relativamente alta para tornar esses materiais atraentes para

* Heinrich Rudolf Hertz (1857–1894), físico alemão. Embora tenha morrido jovem, Hertz foi um dos maiores cientistas do século XIX. Uma realização importante foi a demonstração experimental da natureza das ondas eletromagnéticas.

** James Prescott Joule (1818–1889), físico inglês. A descoberta da quantidade de aquecimento causada por uma corrente elétrica foi um feito inicial de Joule (com vinte e poucos anos). Seus esforços determinados para aperfeiçoar a determinação do equivalente mecânico do calor deram seu nome à unidade fundamental de energia. Joule tornou-se um dos cientistas mais renomados da Inglaterra nos anos finais de sua vida. Seu reconhecimento foi impedido por algum tempo porque sua pesquisa científica foi feita em conjunto com a atividade principal como gerente de sua empresa familiar, uma fábrica de cerveja.

*** Você poderá se lembrar da nota de rodapé biográfica de Augustin Charpy, inventor do ensaio de impacto Charpy. O desenvolvimento dos aços de silício para aplicações em energia foi uma de suas muitas realizações.

(a) Aleatória (b) Texturizada

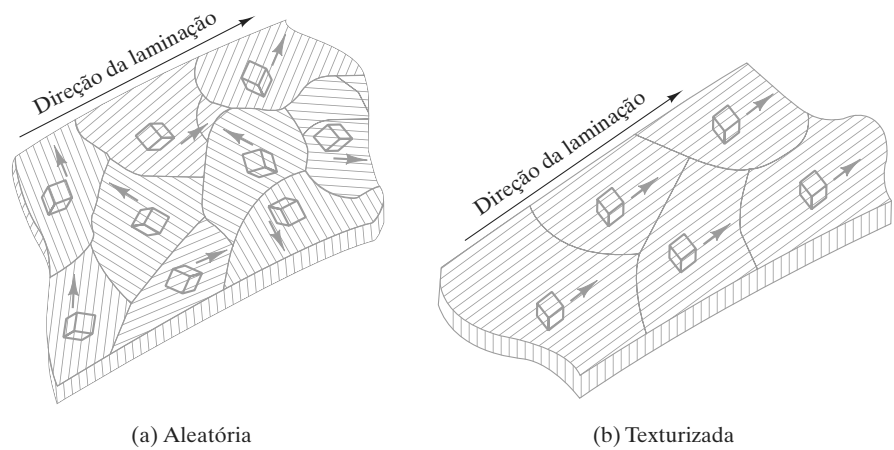



Figura 18.13 Uma comparação de microestruturas (a) aleatória e (b) texturizada (com orientação preferencial) em folhas de liga de ferro–silício policristalinas. A orientação preferencial é o resultado da laminagem a frio. Os pequenos cubos representam a orientação (mas não o tamanho) das células unitárias na estrutura cristalina de cada grão. A orientação preferencial (b) é denominada (100)[001], correspondendo ao plano e à direção das células unitárias relativas à geometria da folha. A Figura 18.14 mostra como a microestrutura texturizada tira proveito da anisotropia cristalográfica das propriedades magnéticas. (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4, *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

Tabela 18.2 Propriedades magnéticas típicas de vários metais magneticamente moles

Material	Permeabilidade relativa inicial (μ_r a B ~ 0)	Perda por histerese (J/m^3 por ciclo)	Indução de saturação (Wb/m^2)
Lingote de ferro comercial	250	500	2,16
Fe–4% Si, aleatório	500	50–150	1,95
Fe–3% Si, orientado	15.000	35–140	2,00
45 Permalloy (45% Ni–55% Fe)	2.700	120	1,60
Mumetal (75% Ni–5% Cu–2% Cr–18% Fe)	30.000	20	0,80
Supermalloy (79% Ni–15% Fe–5% Mo)	100.000	2	0,79
Ligas de ferro amorfas			
(80% Fe–20% B)	—	25	1,56
(82% Fe–10% B–8% Si)	—	15	1,63

Fonte: R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4, *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966, e J. J. Gilman, 'Ferrous Metallic Glasses', *Metal Progress*, julho de 1979.

aplicações como núcleos de transformador. A Tabela 18.2 inclui dados para ligas ferrosas amorfas. Um estudo de caso de projeto, envolvendo o uso de um metal amorfo para um núcleo de transformador na distribuição de energia elétrica, está disposto na Seção 20.3.

MATERIAIS MAGNETICAMENTE DUROS

Embora não sejam adequados para aplicações de energia CA, os ímãs duros (Figura 18.12) são ideais como **ímãs permanentes**. Uma grande área encerrada pelo ciclo de histerese, que implica em grandes perdas em CA, define simultaneamente a 'potência' de um ímã permanente. Especificamente, o produto de B e H durante a parte de desmagnetização do ciclo de histerese leva a um valor máximo, $(BH)_{máx}$, que é uma medida conveniente dessa potência (Figura 18.15). A Tabela 18.3 oferece valores de $(BH)_{máx}$ para diversos ímãs duros. As ligas de alnico são especialmente importantes no comércio.

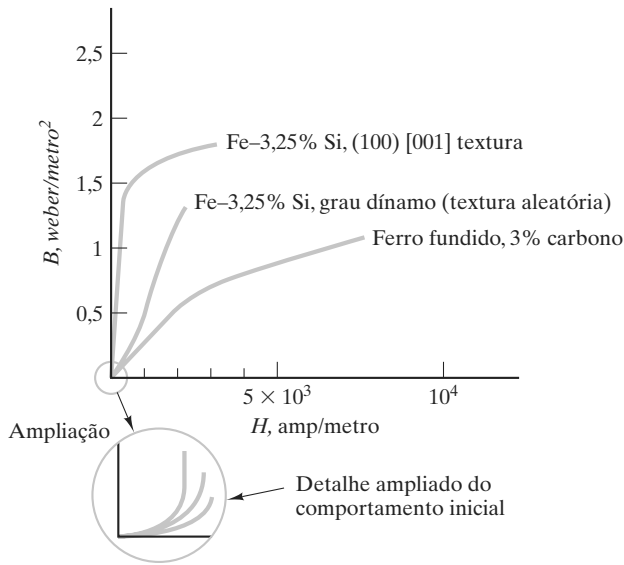



Figura 18.14 Uma comparação da magnetização inicial para três ligas ferrosas. A adição de silício aumenta a permeabilidade magnética e, conseqüentemente, B_s. A orientação preferencial, ou textura, aumenta substancialmente a magnetização inicial (veja a Figura 18.13). (De R. M. Rose, L. A. Shepard e J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4, *Electronic Properties*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.)

Figura 18.15 Dados redesenhados no 'quadrante de desmagnetização' do ciclo de histerese mostram um valor máximo do produto $|BH|$, $(BH)_{máx}$. Essa quantidade é uma medida conveniente da 'potência' de ímãs permanentes. A Tabela 18.3 fornece $(BH)_{máx}$ para diversos ímãs duros.

ÍMÃS SUPERCONDUTORES

Na Seção 15.3, a propriedade interessante da supercondutividade foi apresentada. Os **ímãs supercondutores** estão demonstrando várias aplicações em potencial. Os ímãs supercondutores metálicos estão tornando possível solenóides de altos campos sem consumo de energia em estado estacionário e circuitos de computador com altas velocidades de comutação. A principal barreira para a aplicação generalizada tem sido a temperatura crítica relativamente baixa, T_c, acima da qual o comportamento supercondutor é perdido. Valores de T_c mais altos para os supercondutores de óxidos aumentam a possibilidade de aplicações mais amplas dos materiais magnéticos. O desenvolvimento de supercondutores com alta T_c é esboçado na Seção 15.3. Os ímãs cerâmicos supercondutores são discutidos com mais detalhes na Seção 18.5.

Tabela 18.3 Produtos *BH* máximos para diversos metais magnéticos duros

Liga	$(BH)_{máx}$ (A·Wb/m³)
Samário–cobalto	120.000
Platina–cobalto	70.000
Alnico	36.000

Fonte: Dados de R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 2. ed., Massachusetts: Houghton Mifflin Company, 1981.

EXEMPLO DE PROBLEMA 18.6

Os dados apresentados no Exemplo de Problema 18.3 são representativos de um ímã duro. Calcule a perda de energia desse ímã (ou seja, a área dentro do ciclo).

SOLUÇÃO

Uma medida cuidadosa da área do gráfico no Exemplo de Problema 18.3 fornece

$$\text{área} = 8{,}9 \times 10^4 (\text{ampères/m})(\text{webers/m}^2)$$
$$= 8{,}9 \times 10^4 \,\frac{\text{ampères} \cdot \text{webers}}{\text{m}^3}$$

Um ampère · weber é igual a 1 joule. A área, portanto, é uma densidade volumétrica de energia, ou

$$\text{perda de energia} = 8{,}9 \times 10^4 \text{ J/m}^3$$
$$= 89 \text{ kJ/m}^3 \text{(por ciclo)}$$

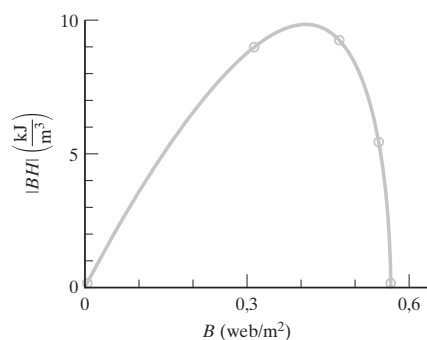
Nota: Uma comparação desse resultado com os valores dados na Tabela 18.2 para materiais magnéticos moles indica a desvantagem de um ímã duro para aplicações em CA.

EXEMPLO DE PROBLEMA 18.7

Para o ímã duro discutido no Exemplo de Problema 18.6, calcule a potência do ímã [ou seja, o valor de $(BH)_{máx}$].

SOLUÇÃO

Redesenhando os dados do Exemplo de Problema 18.3 conforme a Figura 18.15, obtemos

B (weber/m²)	H (A/m)	$\|BH\|$ (weber · A/m³ = J/m³)
0	-4×10^4	0
0,30	-3×10^4	9×10^3
0,46	-2×10^4	$9{,}2 \times 10^3$
0,53	-1×10^4	$5{,}3 \times 10^3$
0,56	0	0

ou

$$(BH)_{máx} \approx 10 \times 10^3 \text{ J/m}^3$$

Nota: Embora a grande perda de energia calculada para esse material no Exemplo de Problema 18.6 seja uma desvantagem, o resultado grande aqui é a base da seleção dessa liga como um ímã permanente.

PROBLEMA PRÁTICO 18.6

No Exemplo de Problema 18.6, analisamos dados para um ímã duro (cunife). Use os dados semelhantes para um ímã mole (ferro armco) dado no Problema 18.7 para calcular a perda de energia.

PROBLEMA PRÁTICO 18.7

Para o ímã mole mencionado no Problema Prático 18.6, calcule a potência do ímã, como é feito no Exemplo de Problema 18.7.

18.5 Ímãs cerâmicos

Ímãs cerâmicos podem ser divididos em duas categorias. Os tradicionais possuem a baixa condutividade característica da maioria das cerâmicas. Conforme indicado na Seção 15.4, aproximadamente 80% das cerâmicas industriais do mundo são usadas por seu comportamento eletrônico ou magnético. Conforme discutimos na Seção 18.4, os ímãs supercondutores mais dramáticos são membros de uma família de óxidos cerâmicos.

ÍMÃS DE BAIXA CONDUTIVIDADE

Os ímãs cerâmicos tradicionais, comercialmente importantes, são ferrimagnéticos. Os exemplos dominantes são as **ferritas**, com base na estrutura cristalina inversa à do espinélio, discutida com algum detalhe na Seção 18.3. Observamos, na seção anterior, que as ligas de aço para núcleos de transformador são selecionadas para ter resistividade máxima para minimizar as perdas por correntes parasitas. Para aplicações em altas freqüências, nenhuma liga metálica tem uma resistividade suficientemente grande para impedir perdas substanciais por corrente parasita. As resistividades tipicamente altas das cerâmicas (veja a Seção 15.4) tornam a ferrita o material apropriado para essas aplicações. Diversos transformadores no setor de comunicação são feitos de ferritas. Os transformadores para deflexão usados para formar imagens eletrônicas nas telas de televisão são exemplos de rotina. Uma lista de ferritas comercialmente importantes é dada na Tabela 18.4. Embora o termo *ferrita* às vezes seja usado como sinônimo para o termo *cerâmica magnética*, as ferritas são apenas um grupo de estruturas cristalinas cerâmicas que exibem comportamento ferrimagnético. Outro grupo são as **granadas**, que possuem uma estrutura cristalina relativamente complexa, semelhante à da gema granada natural, $Al_2Mg_3Si_3O_{12}$. Essa estrutura possui três tipos de ambientes cristalinos para os cátions. O cátion Si^{4+} é tetraedricamente coordenado, o Al^{3+} é octaedricamente coordenado, e o Mg^{2+} está em um sítio dodecaédrico (óctuplo). Granadas ferrimagnéticas contêm íons Fe^{3+}. Por exemplo, a granada de ferro ítrio (YIG) tem a fórmula $Fe_2^{3+}[Y_3^{3+}Fe_3^{3+}]O_{12}^{2-}$. Os dois primeiros íons Fe^{3+} na fórmula estão em sítios octaédricos. Os três íons Fe^{3+} seguintes estão em sítios tetraédricos. Os três íons Y^{3+} estão em sítios dodecaédricos. As granadas são os principais materiais usados para componentes de guia de onda em comunicação por microondas. Uma lista de composições de granadas comerciais é mostrada na Tabela 18.5.

Ferritas e granadas são ímãs moles. Algumas cerâmicas foram desenvolvidas para serem magneticamente duras. Exemplos importantes são as **magnetoplumbitas**. Esses materiais têm uma estrutura cristalina hexagonal com uma composição química $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (M = cátion divalente) semelhante à do mineral magnetoplumbita. Assim como as granadas, a estrutura cristalina das magnetoplumbitas é substancialmente mais complexa que a dos espinélios da ferrita. Na realidade, existem cinco tipos diferentes de ambientes de coordenação para os cátions (ao contrário dos dois para a inversa do espinélio e três para granadas). Os três cátions divalentes de maior interesse comercial são estrôncio (Sr^{2+}), bário (Ba^{2+}) e chumbo (Pb^{2+}). Ímãs permanentes fabricados a partir desses

Tabela 18.4 Algumas composições de ferritas comerciais

Nome	Composição	Comentários
Ferrita de magnésio	$MgFe_2O_4$	
Ferrita de magnésio-zinco	$Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	$0 < x < 1$.
Ferrita de manganês	$MnFe_2O_4$	
Ferrita de manganês-ferro	$Mn_xFe_{3-x}O_4$	$0 < x < 3$.
Ferrita de manganês-zinco	$Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	$0 < x < 1$.
Ferrita de níquel	$NiFe_2O_4$	
Ferrita de lítio	$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	Li^+ ocorre em combinação com Fe^{3+}, produzindo uma configuração $(Li_{0,5}Fe_{0,5})^{2+}Fe_2^{3+}O_4$.

materiais são caracterizados por altos campos coercivos e baixos custos. Eles têm aplicações em pequenos motores DC, alto-falantes de rádio e travas magnéticas de porta.

Um de nossos exemplos mais comuns de um ímã cerâmico é a fita de gravação, que consiste em partículas finas de Fe_2O_3 γ(veja a Figura 3.13 para uma estrutura cristalina comparável) orientadas em uma fita plástica. O filme fino de Fe_2O_3 resultante tem um ciclo de histerese 'duro'. A gravação em alta fidelidade é o resultado da magnetização residual do filme proporcional ao sinal elétrico produzido pelo som. O mesmo conceito foi aplicado na produção de discos flexíveis ('disquetes') e rígidos de computador. Os disquetes são compostos de uma camada semelhante de óxido de ferro sobre um substrato de plástico flexível. Os discos rígidos em geral têm um substrato excepcionalmente plano e liso feito a partir de uma liga de alumínio.

O princípio geral da gravação magnética é ilustrado na Figura 18.16, que mostra como partículas alinhadas, tipo agulha, de Fe_2O_3 γ armazenam informações binárias como zeros e uns por meio de sua orientação (apontando para a direita ou para a esquerda na ilustração). Os dados são 'escritos' na fita ou no disco pelo sinal elétrico na bobina, que gera um campo magnético através da abertura na cabeça de gravação. Esse campo magnetiza uma pequena região do meio de gravação perto da abertura. Quando a região do meio passa além da cabeça de gravação, a magnetização permanece, e o sinal é armazenado. A mesma cabeça também pode 'ler' os dados armazenados, como é mostrado na Figura 18.16.

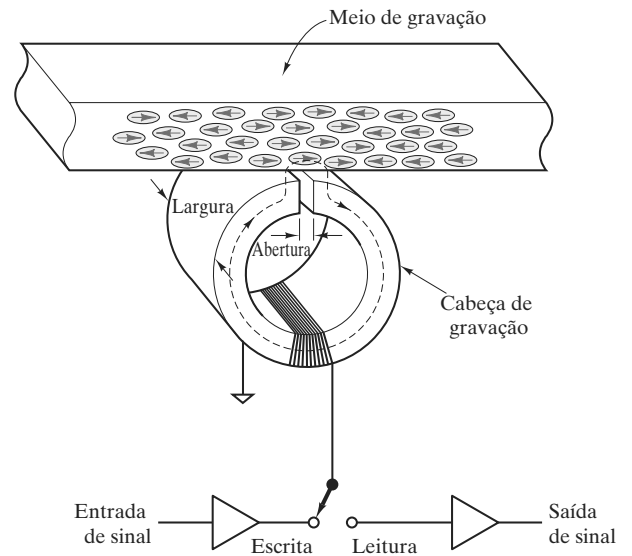



Figura 18.16 Esquema de armazenamento magnético e recuperação usando um meio de gravação composto de partículas tipo agulha de Fe_2O_3 γ. [De J. U. Lemke, *MRS Bulletin*, 15, 31 (1990).]

As cabeças de gravação são feitas de ferritas cerâmicas, como ferrita de níquel zinco e ferrita de manganês zinco. Para as antigas cabeças de gravação, essas cerâmicas eram suficientes. No entanto, aplicações de

Tabela 18.5 Algumas composições de granadas comerciais

Nome	Composição	Comentários
Granada de ferro ítrio (YIG)	$Y_3Fe_5O_{12}$	
YIG substituído por alumínio	$Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$	Al^{3+} prefere sítios tetraédricos.
YIG substituído por cromo	$Y_3Cr_xFe_{5-x}O_{12}$	Cr^{3+} prefere sítios octaédricos.
Granada de ferro lantânio (LaIG)	$La_3Fe_5O_{12}$	
Granada de ferro praseodímio (PrIG)	$Pr_3Fe_5O_{12}$	Muitas das granadas puras não são preparadas comercialmente; todas formam pelo menos soluções sólidas limitadas entre si (por exemplo, $Pr_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ com $x_{máx} = 1,5$).

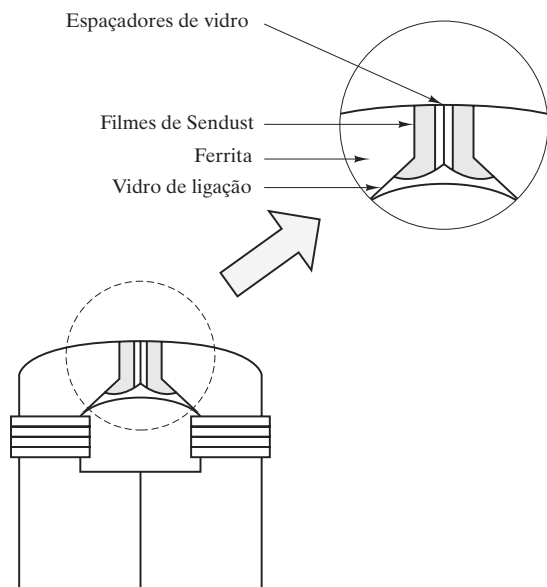



Figura 18.17 Esquema de um filme fino de liga metálica, Sendust (FeAlSi), nas faces dos pólos da cabeça de gravação de ferrita em uma configuração de metal-na-abertura (MiG). (De A. S. Hoagland e J. E. Monson, *Digital Magnetic Recording*, 2. ed., Nova York: Wiley-Interscience, 1991.)

gravação de alta densidade exigem campos coercivos mais altos, e ocasionaram o uso de filmes finos de ligas metálicas dentro da abertura. O projeto de cabeça de gravação *metal-na-abertura* (MiG) é mostrado na Figura 18.17. Ligas Permalloy (NiFe) e Sendust (FeAlSi) são usadas para essa finalidade.

ÍMÃS SUPERCONDUTORES

Conforme apresentamos na Seção 15.3, determinada família de materiais cerâmicos tem exibido a propriedade da supercondutividade. Como observamos nessa introdução, a supercondutividade nos metais tem sido associada a um conjunto limitado de elementos e ligas que, acima de T_c, eram condutores relativamente ruins. De um modo semelhante, uma família específica de cerâmicas de óxidos, tradicionalmente incluída na categoria de isolantes, exibia supercondutividade com valores de T_c substancialmente mais altos do que era possível com o melhor dos supercondutores metálicos. Na Seção 15.3, o aumento animador na temperatura crítica, T_c, foi comparado com a limitação desencorajadora da densidade de corrente crítica. Existe uma terceira propriedade importante para os supercondutores, a saber, o **campo magnético crítico**, acima do qual o material deixa de ser supercondutor. Diferentemente da densidade de corrente crítica, o campo magnético crítico aumenta

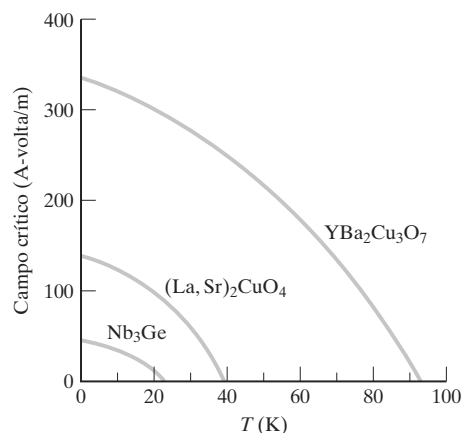



Figura 18.18 Comparação do campo magnético crítico com a temperatura para um supercondutor metálico (Nb_3Ge) e dois supercondutores cerâmicos.

com a temperatura crítica para os materiais com alta T_c (Figura 18.18). Infelizmente, a densidade de corrente limitada (devida à penetração do campo magnético) continua sendo um obstáculo principal, especialmente para aplicações em grande escala, como transmissão e transporte de energia. Conforme indicado na Seção 15.3, algumas das aplicações mais promissoras desses novos materiais parecem ser os dispositivos de filmes finos, como as **junções de Josephson***, que consistem em uma fina camada isolante entre as camadas supercondutoras. Esses dispositivos comutam diferenças de potencial em freqüências muito altas, consumindo muito menos energia que os dispositivos convencionais. Aplicações resultantes podem incluir computadores mais compactos e detectores de campo magnético ultrassensíveis. Também foi observado na Seção 15.3 o desenvolvimento de fios supercondutores compostos (prata metálica/$YBa_2Cu_3O_7$) com as propriedades mecânicas e de supercondutividade necessárias para a fabricação de bobinas solenóides e filtros de filmes finos para estações base de telefone celular. A transmissão de potência em grande escala continua sendo um objetivo fascinante.

EXEMPLO DE PROBLEMA 18.8

A cerâmica Fe_2O_3 γ usada na gravação magnética compartilha a estrutura de coríndon ilustrada na Figura 3.13. Usando os dados do Apêndice 2 e os princípios da Seção 2.2, confirme que o íon Fe^{3+} deve residir em uma coordenação octaédrica.

SOLUÇÃO

Descobrimos no Apêndice 2 que

$$r_{Fe^{3+}} = r = 0{,}067 \text{ nm}$$

* Brian David Josephson (1940–), físico inglês. Enquanto ainda era um aluno na Universidade de Cambridge, Josephson desenvolveu o conceito teórico da junção de camadas, que agora recebe seu nome. A verificação experimental posterior ajudou a confirmar os primeiros modelos teóricos da condução nos supercondutores metálicos.

e

$$r_{O^{2-}} = R = 0{,}132 \text{ nm}$$

A razão entre os raios resultante é

$$\frac{r}{R} = \frac{0{,}067 \text{ nm}}{0{,}132 \text{ nm}} = 0{,}508$$

que está dentro da faixa de 0,414 a 0,732 dada na Tabela 2.1 para a coordenação sêxtupla (octaédrica).

EXEMPLO DE PROBLEMA 18.9

Muitas ferritas comerciais podem ser preparadas em uma combinação de estruturas normal e inversa do espinélio. Calcule o momento magnético de uma célula unitária de ferrita de manganês se ocorrer em **(a)** uma estrutura inversa à do espinélio, **(b)** um espinélio normal ou **(c)** uma mistura 50:50 de estruturas normal e inversa do espinélio.

SOLUÇÃO

(a) Para o caso da inversa ao espinélio, podemos seguir o caso do Exemplo de Problema 18.4 e observar pela Tabela 18.1 que o momento para Mn^{2+} é $5\mu_B$:

momento magnético/célula unitária

$$= 8 \times 5\mu_B = 40\mu_B$$

(b) Para o caso do espinélio normal, poderíamos ter todos os íons Mn^{2+} em coordenação tetraédrica e todos os íons Fe^{3+} em coordenação octaédrica. Assim como a estrutura inversa à do espinélio, os momentos magnéticos associados aos sítios tetraédricos e octaédricos são antiparalelos. Considerando arbitrariamente aqueles associados a sítios tetraédricos como negativos e aqueles associados a sítios octaédricos como positivos, obtemos

momento magnético/célula unitária

$= -$(nº Mn^{2+}/célula unitária)(momento do Mn^{2+})

$+$ (nº Fe^{3+}/célula unitária)(momento do Fe^{3+})

$$= -(8)(5\mu_B) + (16)(5\mu_B) = 40\mu_B$$

(c) Uma mistura 50:50 dará

momento magnético/célula unitária

$$= (0{,}5)(40\mu_B) + (0{,}5)(40\mu_B) = 40\mu_B$$

Nota: Neste caso em particular, o momento total é o mesmo para qualquer combinação das duas estruturas. No caso mais geral, quando o momento do íon divalente não é $5\mu_B$, valores diferentes são obtidos. A propósito, a estrutura da ferrita de manganês geralmente tem 80% espinélio normal e 20% inversa ao espinélio.

PROBLEMA PRÁTICO 18.8

No Exemplo de Problema 18.8, usamos um cálculo de razão entre os raios para confirmar a coordenação octaédrica do Fe^{3+} no Fe_2O_3 γ. Realize cálculos semelhantes para o Ni^{2+} e o Fe^{3+} na ferrita de níquel inversa ao espinélio, apresentada no Exemplo de Problema 18.4.

PROBLEMA PRÁTICO 18.9

(a) Calcule o momento magnético de uma célula unitária de $MgFe_2O_4$ em uma estrutura inversa à do espinélio. **(b)** Repita a parte (a) para o caso de uma estrutura de espinélio normal. **(c)** Dado que o valor experimental do momento da célula unitária para o $MgFe_2O_4$ é 8,8 μ_B, estime a fração da ferrita na estrutura inversa à do espinélio. (Veja o Exemplo de Problema 18.9.)

RESUMO

Nosso principal meio para caracterizar os materiais magnéticos é o gráfico B–H, que rastreia a variação na indução (B) com a intensidade do campo magnético (H). Esse gráfico serve para aplicações magnéticas assim como o gráfico σ-ϵ servia para aplicações mecânicas. O diamagnetismo e o paramagnetismo exibem gráficos B–H lineares de pequenas inclinações e pouco significado comercial. Um gráfico B–H altamente não-linear, chamado de ciclo de histerese, é característico do ferromagnetismo. O valor alto da indução de saturação (B_s), possível com materiais ferromagnéticos, é de importância comercial substancial. A magnitude do campo coercivo (H_c), necessária para reduzir a indução a zero, indica se o material é um ímã mole (H_c pequeno) ou duro (H_c grande). Como o nome sugere, o ferromagnetismo está associado a ligas ferrosas (que contêm ferro). No entanto, devido à semelhança na estrutura eletrônica, diversos metais de transição compartilham esse comportamento. Os metais de transição possuem orbitais internos não-preenchidos, que permitem que spins eletrônicos não-emparelhados contribuam com um ou mais magnétons de Bohr para o momento magnético líquido do átomo. Essa estrutura eletrônica explica a magnitude de B_s, mas a forma do ciclo de histerese resulta de um recurso microestrutural, o movimento das paredes de domínio. As ligas de ferro–silício são excelentes exemplos de ímãs moles. Uma pequena área dentro do ciclo de histerese B–H corresponde à pequena perda de energia para aplicações em CA.

A resistividade aumentada, comparada com a dos aços carbono puros, reduz as perdas por correntes parasitas. Os ímãs permanentes, como as ligas de alnico, são caracterizados por grandes áreas do ciclo de histerese e valores de $(BH)_{máx}$. Os ímãs supercondutores metálicos exibem algumas aplicações práticas, limitadas, principalmente, por sua faixa de temperatura operacional relativamente baixa.

O ferrimagnetismo é um fenômeno intimamente relacionado ao ferromagnetismo. Ele ocorre em compostos cerâmicos magnéticos. Nesses sistemas, os íons de metais de transição fornecem momentos magnéticos, assim como os átomos de metais de transição fazem no ferromagnetismo. A diferença é que os momentos magnéticos de certos cátions são cancelados pelo emparelhamento de spins antiparalelos. A indução de saturação líquida é, então, diminuída em comparação com os metais ferromagnéticos. Os ímãs cerâmicos, assim como os metais ferromagnéticos, podem ser magneticamente moles ou duros. Nossos principais exemplos são as ferritas baseadas na estrutura cristalina inversa à do espinélio. YIG é outro exemplo de uma cerâmica ferrimagnética, neste caso baseada na estrutura cristalina da gema granada. Ferritas e granadas são ímãs moles. Os compostos cerâmicos hexagonais baseados na estrutura do mineral magnetoplumbita são ímãs duros com campos coercivos caracteristicamente altos e baixos custos. Filmes finos de partículas pequenas de Fe_2O_3 γ são ímãs duros bastante usados em aplicações desde fita de gravação até discos de computador. Ímãs supercondutores cerâmicos, com temperaturas de operação substancialmente mais altas do que seus equivalentes metálicos, prometem expandir a aplicação de supercondutores, especialmente na área de dispositivos de filmes finos para filtros, computadores compactos e detectores de campo magnético ultra-sensíveis, além do desenvolvimento de fios para bobinas solenóides.

PRINCIPAIS TERMOS

aquecimento Joule (425)
campo coercivo (420)
campo magnético (416)
campo magnético crítico (430)
ciclo de histerese (420)
corrente parasita (425)
densidade de fluxo (417)
diamagnetismo (418)
dipolo (417)
domínio (421)
emparelhamento de spins antiparalelos (423)
ferrimagnetismo (423)
ferrita (428)
ferromagnetismo (419)
força coerciva (420)
granada (428)
ímã cerâmico (428)
ímã metálico (424)
ímã permanente (426)
ímã supercondutor (427)
indução (417)
indução de saturação (419)
indução remanescente (419)
intensidade de campo magnético (417)
interação de troca (421)
junção de Josephson (430)
linha de fluxo magnético (416)
magneticamente duro (425)
magneticamente mole (424)
magnetismo (416)
magnetita (424)
magnetização (417)
magnéton de Bohr (420)
magnetoplumbita (428)
metal de transição (420)
microestrutura de orientação preferencial (425)
microestrutura texturizada (425)
momento magnético (420)
paramagnetismo (418)
parede de Bloch (421)
parede do domínio (422)
perda de energia (425)
permeabilidade (417)
permeabilidade relativa (417)
spin eletrônico (420)

REFERÊNCIAS

CULLITY, BD. *Introduction to Magnetic Materials*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1972.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*, 7. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

SUZUKI, T e outros (ed.). *Magnetic Materials—Microstructure and Properties*, Pensilvânia: Materials Research Society, 1991.

PROBLEMAS

18.1 • Magnetismo

18.1. Calcule a indução e a magnetização de um material diamagnético (com $\mu_r = 0{,}99995$) sob uma intensidade de campo aplicada de $2{,}0 \times 10^5$ ampères/m.

18.2. Calcule a indução e a magnetização de um material diamagnético com $\mu_r = 1{,}001$ sob uma intensidade de campo aplicada de $5{,}0 \times 10^5$ ampères/m.

18.3. Desenhe o comportamento de B em função de H do material paramagnético do Problema 18.2

no intervalo de $-5,0 \times 10^5$ A/m < H < $5,0 \times 10^5$ A/m. Inclua uma linha tracejada do comportamento magnético do vácuo.

18.4. Superponha no desenho do Problema 18.3 o comportamento do material diamagnético do Problema 18.1.

18.5. Os dados a seguir são obtidos para um metal sujeito a um campo magnético:

H (ampères/m)	*B* (weber/m²)
0	0
4×10^5	0,50263

(a) Calcule a permeabilidade relativa para esse metal.

(b) Que tipo de magnetismo está sendo demonstrado?

18.6. Os dados a seguir são obtidos para uma cerâmica sujeita a um campo magnético:

H (ampères/m)	*B* (weber/m²)
0	0
4×10^5	0,50668

(a) Calcule a permeabilidade relativa para essa cerâmica.

(b) Que tipo de magnetismo está sendo demonstrado?

18.2 • Ferromagnetismo

18.7. Os dados a seguir são obtidos para uma liga de ferro armco durante a geração do ciclo de histerese ferromagnético em estado estacionário:

H (ampères/m)	*B* (weber/m²)
56	0,50
30	0,46
10	0,40
0	0,36
–10	0,28
–20	0,12
–25	0
–40	–0,28
–56	–0,50

(a) Faça o gráfico dos dados.

(b) Qual é a indução remanescente?

(c) Qual é o campo coercivo?

18.8. Para o ferro armco do Problema 18.7, determine **(a)** a indução de saturação e **(b)** a magnetização de saturação.

18.9. Os dados a seguir são obtidos para uma liga de níquel–ferro durante a geração de um ciclo de histerese ferromagnético em estado estacionário:

H (ampères/m)	*B* (weber/m²)
50	0,95
25	0,94
0	0,92
–10	0,90
–15	0,75
–20	–0,55
–25	–0,87
–50	–0,95

(a) Desenhe o gráfico dos dados.

(b) Qual é a indução remanescente?

(c) Qual é o campo coercivo?

18.10. Para a liga de níquel–ferro do Problema 18.9, determine **(a)** a indução de saturação e **(b)** a magnetização de saturação.

18.11. Ilustre a estrutura eletrônica e os momentos magnéticos resultantes para os elementos pesados No e Lw, que envolvem um orbital 6*d* não-preenchido.

•18.12. Vamos explorar um pouco mais a diferença entre indução, que não satura verdadeiramente, e magnetização, que satura. **(a)** Para o ímã tratado no Problema Prático 18.3, qual seria a indução em uma intensidade de campo de 60×10^4 ampères/m, 10 vezes maior que a associada à indução de saturação? **(b)** Esboce quantitativamente o ciclo de histerese para o caso de se alternar a intensidade do campo magnético entre -60×10^4 e $+60 \times 10^4$ ampères/m.

18.3 • Ferrimagnetismo

18.13. **(a)** Calcule o momento magnético de uma célula unitária de ferrita de manganês. **(b)** Calcule a magnetização de saturação correspondente, dado um parâmetro de rede de 0,850 nm.

18.14. Tire uma fotocópia da Figura 3.15. Rotule novamente os íons de modo que a célula unitária represente a estrutura inversa à do espinélio, $CoFe_2O_4$. (Não tente rotular cada sítio.)

18.15. Calcule o momento magnético da célula unitária gerada no Problema 18.14.

18.16. Estime a magnetização de saturação da célula unitária gerada no Problema 18.14.

18.17. O aspecto principal da estrutura cristalina da ferrita baseada no espinélio, $MgAl_2O_4$ (Figura 3.15), é a tendência em direção à coordenação tetraédrica ou octaédrica dos íons metálicos por O^{2-}. Calcule a razão entre os raios para **(a)** Mg^{2+} e **(b)** Al^{3+}. Em cada caso, comente o número de coordenação correspondente. (Lembre-se de que a relação da razão entre os raios e o número de coordenação foi apresentada na Seção 2.2.)

18.18. Em relação à discussão do Problema 18.17, calcule a razão entre os raios para **(a)** Fe^{2+} e **(b)** Fe^{3+}. Em cada caso, comente sobre o número de coordenação correspondente na estrutura inversa à do espinélio da magnetita, Fe_3O_4.

18.4 • Ímãs metálicos

18.19. Supondo que o ciclo de histerese no Problema Prático 18.6 seja percorrido a uma freqüência de 60 Hz, calcule a taxa de perda de energia (ou seja, perda de potência) para esse ímã.

18.20. Repita o Problema 18.19 para o ímã duro dos Exemplos de Problema 18.3 e 18.6.

18.21. Calcule a perda de energia (ou seja, a área dentro do ciclo de histerese) para a liga de níquel–ferro do Problema 18.9.

18.22. Dado o resultado do Problema 18.21, comente se a liga de níquel–ferro é um ímã 'mole' ou 'duro'.

18.23. Supondo que o ciclo de histerese no Problema 18.9 seja percorrido a uma freqüência de 60 Hz, calcule a taxa de perda de energia (ou seja, perda de potência) para esse ímã.

18.24. Supondo que o ciclo de histerese no Problema 18.9 seja percorrido a uma freqüência de 1 kHz, calcule a taxa de perda de energia (ou seja, perda de potência) para esse ímã.

18.25. A perda de histerese para ímãs moles geralmente é dada em unidades de W/m^3. Calcule a perda nessas unidades para o metal amorfo Fe–B na Tabela 18.2, em uma freqüência de 60 Hz.

18.26. Repita o Problema 18.25 para o metal amorfo Fe–B–Si na Tabela 18.2.

•18.27. Muitos dos supercondutores metálicos com T_c e H_c mais altos (por exemplo, Nb_3Sn com $T_c = 18{,}5$ K) têm a estrutura do 'tungstênio β' A_3B, com átomos A nos sítios tetraédricos [posições tipo (0 1/2 1/4)] em uma célula unitária ccc de átomos B. Esboce a célula unitária desse tipo de material. (*Sugestão*: Somente dois dos quatro sítios de A são ocupados em determinada face de célula unitária, e os átomos A formariam, com as células unitárias adjacentes, três cadeias ortogonais.)

•18.28. Verifique se a composição da estrutura do tungstênio β descrita no Problema 18.27 é A_3B.

18.5 • Ímãs cerâmicos

18.29. Caracterize a coordenação iônica dos cátions no YIG usando cálculos de razão entre os raios.

18.30. Caracterize a coordenação iônica dos cátions no YIG substituído por alumínio usando cálculos de razão entre os raios.

18.31. Caracterize a coordenação iônica dos cátions no YIG substituído por cromo usando cálculos de razão entre os raios.

P •18.32. **(a)** Derive uma expressão geral para o momento magnético de uma célula unitária de uma ferrita com momentos de íons divalentes de $n\mu_B$ e y sendo a fração da estrutura inversa à do espinélio. (Suponha que $[1 - y]$ seja a fração da estrutura de espinélio normal.) **(b)** Use a expressão derivada na parte (a) para calcular o momento de uma ferrita de cobre submetida a um tratamento térmico que produz uma estrutura 25% de espinélio normal e 75% inversa à do espinélio.

18.33. O gráfico de H_c em função de T para um composto metálico, como Nb_3Ge na Figura 18.18, pode ser aproximado pela equação de uma parábola, a saber,

$$H_c = H_0\left[1-\left(\frac{T^2}{T_C^2}\right)\right]$$

onde H_0 é o campo crítico a 0 K. Dado que H_c para o Nb_3Ge é 22×10^4 A-volta/m a 15 K, **(a)** calcule o valor de H_0 usando a equação dada e **(b)** calcule o erro percentual de seu resultado em comparação com o valor experimental de $H_0 = 44 \times 10^4$ A-volta/m.

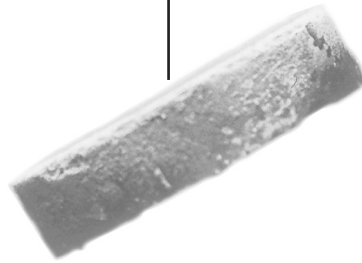
18.34. Repita o Problema 18.33 a fim de avaliar a utilidade da equação parabólica para descrever a relação entre H_c e T para o supercondutor 1–2–3 mostrado na Figura 18.18. Para a amostra em particular ilustrada, T_c é 93 K, H_0 é 328×10^4 A-volta/m, e H_c é 174×10^4 A-volta/m a 60 K.

18.35. Um ímã cerâmico comercial, Ferroxcube A, apresenta perda por ciclo de histerese de 40 J/m^3. **(a)** Supondo que o ciclo de histerese seja percorrido a uma freqüência de 60 Hz, calcule a perda de potência para esse ímã. **(b)** Este material é um ímã mole ou duro?

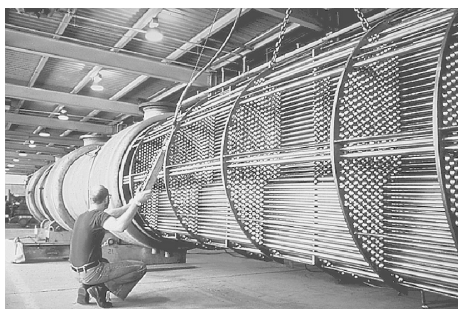
18.36. Um ímã cerâmico comercial, Ferroxdur, apresenta perda por ciclo de histerese de 180 kJ/m^3. **(a)** Supondo que o ciclo de histerese seja percorrido a uma freqüência de 60 Hz, calcule a perda de potência para esse ímã. **(b)** Esse material é um ímã mole ou duro?

Parte IV Materiais em projetos de engenharia

Projetos de engenharia criativos como este veículo elétrico para aplicações urbanas exigem uma seleção igualmente criativa de materiais de engenharia. (Cortesia da Universidade da California, Davis.)

Concluímos nossa exploração do campo de engenharia e ciência dos materiais focalizando a engenharia dos materiais. Os capítulos 19 e 20 exploram o tema dos 'materiais no projeto de engenharia'. A degradação química, os danos por radiação e o desgaste mecânico são formas de degradação ambiental discutidas no Capítulo 19. Essas formas de degradação indicam as limitações nas aplicações dos materiais nos projetos de engenharia. Entender a natureza de muitas das formas de degradação química exige uma discussão rudimentar de eletroquímica. O conhecimento dos danos por radiação se baseia nos conceitos introduzidos na discussão do comportamento óptico do Capítulo 16, na Parte III do livro. E a natureza do desgaste se relaciona intimamente com algumas formas de falha de materiais introduzidas no Capítulo 8 na Parte I do livro. A natureza relacionada à superfície de grande parte da degradação ambiental exige que consideremos exemplos sofisticados de análise de superfície. A espectroscopia de elétrons Auger (AES) e a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) são exemplos importantes. O Capítulo 20 aborda a seleção de materiais, indicando como as propriedades dos materiais, apresentadas no decorrer deste livro, são

parâmetros no processo geral de projeto de engenharia. Os chamados Mapas de Ashby, onde pares de propriedades de materiais são representados uma em função da outra, são especialmente úteis para visualizar o desempenho relativo de diferentes classes de materiais. Diversos estudos de caso oferecem ilustrações da seleção de materiais, tanto para materiais estruturais quanto para materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos. Esses estudos de caso abrangem aplicações desde esportes recreativos (mastros de windsurfe) até medicina (próteses de junta de quadril) e de distribuição de energia elétrica (com metais amorfos) até um material surpreendentemente condutor (polímeros eletrônicos). Uma discussão do processo de projeto na engenharia não seria completa sem a compreensão dos vários aspectos ambientais desse processo de projeto e a necessidade de reciclar materiais, sempre que possível.

Capítulo

19 Degradação ambiental

Este trocador de calor para a indústria de processamento químico contém mais de 17 quilômetros de tubos de zircônio. Zircônio é o material selecionado para muitas dessas aplicações, devido à sua alta resistência à corrosão em diversos ambientes químicos ácidos e básicos. (Cortesia da Teledyne Wah Chang, Albany, OR.)

Nas três primeiras partes do livro, estudamos os princípios científicos que se aplicam a diferentes categorias de materiais da engenharia. Para cada categoria, descobrimos que estruturas em escala atômica e microscópica eram as bases das importantes propriedades do material. Nesta parte do livro, passamos às considerações finais para a aplicação prática desses diversos materiais em projetos de engenharia. Neste capítulo, gastaremos algum tempo em um conceito basicamente negativo – que todos os materiais até certo ponto são suscetíveis à degradação ambiental. No último capítulo, retornaremos a uma nota mais positiva na identificação do melhor candidato para uma aplicação específica. Uma parte importante desse processo é incorporar nosso conhecimento de por que determinados materiais tendem a ser estáveis (ou instáveis) em ambientes específicos. A degradação ambiental será classificada em um dentre quatro mecanismos: químico, eletroquímico, induzido por radiação ou relacionado ao desgaste.

A primeira parte deste capítulo se concentra na oxidação e na corrosão de metais. A *oxidação* representa a reação química direta entre o metal e o oxigênio atmosférico (O_2). Existem diversos mecanismos para a formação de camadas de óxido nos metais. Cada um deles é diferenciado por um tipo específico de difusão através da camada. Para alguns metais, o revestimento óxido é tenaz e fornece proteção contra outros ataques ambientais. Para outros, o revestimento tende a trincar e não é protetor. O oxigênio não é o único gás atmosférico que pode ser responsável pelo ataque químico direto. Acontecem problemas semelhantes, por exemplo, com nitrogênio e enxofre. A *corrosão aquosa* é uma forma comum de ataque eletroquímico. Uma variação na concentração de íons metálicos na solução aquosa acima de duas regiões diferentes de uma superfície metálica leva a uma corrente elétrica através do metal. A região de baixa concentração iônica é corroída (ou seja, perde material para a solução). A *corrosão galvânica* acontece quando um metal mais ativo está em contato com um metal mais nobre em um ambiente aquoso. O metal ativo é anódico e corroído. O desempenho relativo dos metais e ligas como 'ativo' ou 'nobre' depende do ambiente aquoso específico. Na ausência de diferenças de concentração iônica ou pares galvânicos, a corrosão ainda pode ocorrer por *redução gasosa*. Nesses casos, a reação por redução gasosa estabelece uma região catódica. Diversos exemplos práticos incluem ferrugem e corrosão sob revestimentos e filmes de sujeira. A corrosão pode ser aumentada pela presença de *tensão mecânica*. Isso é verdadeiro tanto para tensões aplicadas quanto para tensões internas associadas à microestrutura (por exemplo, contornos de grão). A corrosão pode ser impedida pela cuidadosa *seleção de materiais, seleção de projeto, revestimentos protetores, proteção galvânica* (*anodos de sacrifício* ou diferença de potencial imposta) e *inibidores* químicos.

O uso de revestimentos não-metálicos para impedir a corrosão indica o desempenho superior das cerâmicas e dos polímeros contra ataques ambientais. Sua baixa condutividade elétrica impede a corrosão, que é um processo eletroquímico. Naturalmente, nenhum material é totalmente inerte. O silício reage significativamente com a umidade atmosférica. Polímeros, por serem compostos orgânicos, são suscetíveis a ataque de vários solventes.

Todas as categorias de materiais podem ser danificadas por *radiação*. A natureza do dano varia com a categoria e o tipo de radiação. *Desgaste* é outra forma de degradação de material que geralmente é de natureza física, em vez de química. Um tipo importante de caracterização de materiais relevante a este capítulo é a *análise de superfícies*, por meio de espectroscopia de *elétrons Auger* e técnicas relacionadas.

19.1 Ataque atmosférico com oxidação direta

Em geral, metais e ligas formam compostos óxidos estáveis sob exposição ao ar em temperaturas elevadas. Algumas exceções importantes, como o ouro, são altamente valorizadas. A estabilidade dos óxidos metálicos é demonstrada por seus pontos de fusão relativamente altos em comparação com o metal puro. Por exemplo, Al se funde a 660 ºC, enquanto o Al_2O_3 se funde a 2.054 ºC. Até mesmo em temperatura ambiente, essas camadas de óxido na superfície podem se formar em alguns metais. Para alguns deles, a reatividade com o oxigênio atmosférico, ou **oxidação**, pode ser uma limitação importante para sua aplicação na engenharia. Para outros, filmes de óxidos na superfície podem proteger o metal contra um ataque ambiental mais sério.

Existem quatro mecanismos comumente relacionados à oxidação metálica, conforme ilustra a Figura 19.1. A oxidação de determinado metal ou liga normalmente pode ser caracterizada por um desses quatro processos de difusão, incluindo (a) um filme de óxido poroso 'não-protetor', através do qual o oxigênio molecular (O_2) pode passar continuamente e reagir na interface metal–óxido; (b) um filme não poroso, através do qual os cátions se difundem para reagir com o oxigênio na interface externa (ar–óxido); (c) um filme não poroso através do qual os íons de O^{2-} se difundem para reagir com o metal na interface metal–óxido; e (d) um filme não poroso no qual cátions e ânions O^{2-} se difundem aproximadamente a uma mesma taxa, fazendo com que a reação de oxidação ocorra dentro do filme de óxido, e não na interface. Nesse ponto, você poderá rever a discussão sobre difusão iônica, na Seção 5.3. Também deverá observar que a neutralidade de carga exige a migração cooperativa de elétrons e íons nos mecanismos (b)–(d). Pode não ser óbvio que os íons em difusão nos mecanismos (b)–(d) sejam o resultado de dois mecanismos distintos: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ na interface metal–óxido e $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ na interface ar–óxido.

A taxa com que a oxidação ocorre, naturalmente, é um problema importante para o engenheiro responsável por determinada seleção de materiais. Para um óxido não-protetor (Figura 19.1a), o oxigênio gasoso está disponível na superfície do metal (por meio do revestimento poroso) em uma taxa basicamente constante. Em conseqüência disso, a taxa de crescimento do filme de óxido é dada por

$$\frac{dy}{dt} = c_1 \tag{19.1}$$

onde y é a espessura do filme de óxido, t é o tempo e c_1 é uma constante. A integração da Equação 19.1 fornece

$$y = c_1 t + c_2 \tag{19.2}$$

onde c_2 é uma constante que representa a espessura do filme em $t = 0$. Essa dependência com o tempo é apropriadamente chamada de **lei da taxa linear de crescimento**.

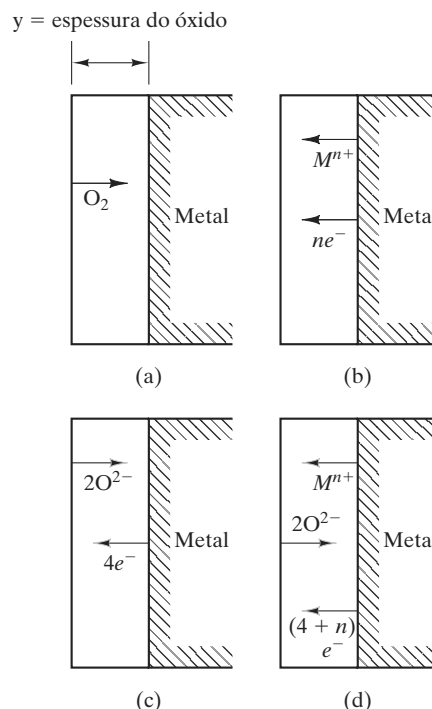



Figura 19.1 Quatro mecanismos possíveis de oxidação de metal. (a) Um filme 'não-protetor' é suficientemente poroso para permitir o acesso contínuo do O_2 molecular à superfície do metal. Mecanismos (b)–(d) representam filmes não-porosos que são 'protetores' contra a permeação de O_2. Em (b), cátions se difundem através do filme reagindo com oxigênio na superfície externa. Em (c), íons de O^{2-} se difundem para a superfície do metal. Em (d), tanto cátions quanto ânions se difundem em taxas quase iguais, levando à reação de oxidação que ocorre dentro do filme de óxido.

Para o crescimento de filme que é limitado pela difusão iônica (Figura 19.1b–d), a taxa de crescimento diminui à medida que a espessura do filme aumenta. Conforme ilustramos na Figura 19.2, uma queda uniforme na concentração de O^{2-} está presente em determinado instante durante o processo de oxidação. Pela primeira lei de Fick (Equação 5.8), fica aparente que a taxa de crescimento é inversamente proporcional à espessura do filme,

$$\frac{dy}{dt} = c_3 \frac{1}{y} \qquad (19.3)$$

onde c_3 é uma constante diferente, em geral, daquelas das equações 19.1 e 19.2. A integração resulta em

$$y^2 = c_4 t + c_5 \qquad (19.4)$$

onde c_4 e c_5 são duas constantes adicionais. É simples mostrar que $c_4 = 2c_3$ e que c_5 é o quadrado da espessura do filme em $t = 0$. A dependência do tempo na Equação 19.4 é chamada de **lei da taxa parabólica de crescimento**. Esse nome é coerente com o gráfico de y em função de t, mostrado na Figura 19.3, que compara as leis do crescimento parabólico com o linear (Equação 19.2). Como o revestimento de óxido tem densidade geralmente uniforme, um gráfico do ganho de peso durante a oxidação tem a mesma aparência geral do gráfico mostrado na Figura 19.3. O aumento de massa é, às vezes, mais fácil de ser medido do que a espessura de filmes muito finos. A Figura 19.3 ilustra um contraste nítido nos comportamentos de um revestimento totalmente não-protetor e um que diminui cada vez mais a oxidação à medida que sua espessura aumenta.

Para camadas finas de óxido (menos de 100 nm) em temperaturas relativamente baixas (algumas centenas de ºC), alguns metais e ligas seguem uma **lei da taxa logarítmica de crescimento**, na qual

$$y = c_6 \ln(c_7 t + 1) \qquad (19.5)$$

onde c_6 e c_7 são constantes diferentes daquelas que aparecem nas equações 19.1 a 19.4. Na Figura 19.4, o baixo aumento da espessura durante o crescimento logarítmico do filme é sobreposto às curvas do crescimento

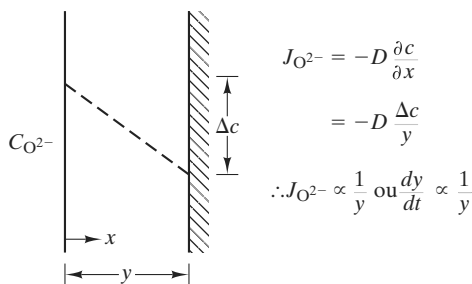



Figura 19.2 Uma queda linear na concentração de oxigênio através da espessura do filme de óxido leva a uma taxa de crescimento do filme inversamente proporcional à sua espessura.

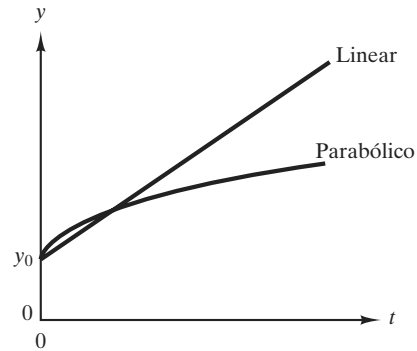



Figura 19.3 Comparação da cinética de crescimento de filme para as leis de crescimento linear e parabólico. A diminuição com o tempo da taxa de crescimento para o crescimento parabólico leva à maior proteção contra oxidação.

linear e parabólico da Figura 19.3. Acredita-se que o mecanismo para o crescimento logarítmico do filme esteja associado aos campos elétricos através dele, devido a níveis muito baixos de condutividade eletrônica. De qualquer forma, os filmes finos resultantes raramente têm importância na seleção de materiais para resistência à corrosão. Para esses sistemas de óxidos, filmes mais grossos e temperaturas mais altas tendem a produzir cinéticas de crescimentos parabólicos.

A tendência de um metal em formar um revestimento óxido protetor é indicada por um parâmetro especialmente simples, conhecido como **razão de Pilling–Bedworth***, R, dada como

$$R = \frac{Md}{amD} \qquad (19.6)$$

onde M é o peso molecular do óxido (com fórmula M_aO_b e densidade D) e m é o peso atômico do metal (com densidade d). Uma análise cuidadosa da Equação 19.5 revela que R é simplesmente a razão entre o volume de óxido produzido e o volume de metal

Tabela 19.1 Razão de Pilling–Bedworth para diversos óxidos metálicos

Óxidos protetores	Óxidos não-protetores
Be—1,59	Li—0,57
Cu—1,68	Na—0,57
Al—1,28	K—0,45
Si—2,27	Ag—1,59
Cr—1,99	Cd—1,21
Mn—1,79	Ti—1,95
Fe—1,77	Mo—3,40
Co—1,99	Hf—2,61
Ni—1,52	Sb—2,35
Pd—1,60	W—3,40
Pb—1,40	Ta—2,33
Ce—1,16	U—3,05
	V—3,18

Fonte: B. Chalmers, *Physical Metallurgy*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1959.

* N. B. Pilling e R. E. Bedworth, *J. Inst. Met. 29*, 529 (1923).

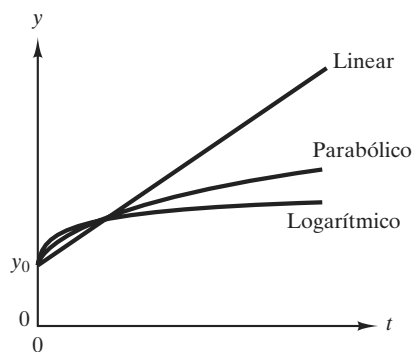



Figura 19.4 Uma lei da taxa logarítmica de crescimento é sobreposta às curvas de crescimento linear e parabólico da Figura 19.3. A cinética logarítmica se aplica principalmente a filmes de óxido finos em baixas temperaturas e fornece pouco benefício para a resistência à corrosão.

consumido. Para $R < 1$, o volume do óxido tende a ser insuficiente para cobrir o substrato metálico. O revestimento óxido resultante costuma ser poroso e não-protetor. Para R igual ou ligeiramente maior que 1, o óxido tende a ser protetor. Para R maior que 2, provavelmente existem grandes tensões compressivas no óxido, que fazem com que o revestimento se curve e desprenda, um processo conhecido como **esfoliação**. A utilidade geral da razão de Pilling–Bedworth na previsão da natureza protetora de um revestimento óxido é ilustrada na Tabela 19.1. O óxido protetor geralmente tem valores de R entre 1 e 2. Os óxidos não-protetores geralmente têm valores de R menores que 1 ou maiores que 2. Existem exceções, como Ag e Cd. Diversos fatores, além de R, devem ser favoráveis à produção de um revestimento protetor. Coeficientes de expansão térmica semelhantes e boa aderência são alguns desses fatores adicionais.

Dois dos revestimentos óxidos protetores mais conhecidos nas aplicações de hoje são aqueles no alumínio anodizado e no aço inoxidável. **Alumínio anodizado** representa uma ampla família de ligas de alumínio com Al_2O_3 como óxido protetor. O revestimento óxido, porém, é produzido em um banho ácido, em vez da oxidação atmosférica de rotina. Os aços inoxidáveis foram apresentados na Seção 11.1. O elemento crítico é o cromo, e o revestimento protetor é um óxido de ferro–cromo. Vamos nos referir a esses revestimentos novamente na Seção 19.6, quando várias formas de proteção por corrosão serão analisadas.

Antes de deixarmos o assunto de oxidação, temos de observar que o oxigênio não é o único componente quimicamente reativo de ambientes aos quais os materiais de engenharia estão sujeitos. Sob certas condições, o nitrogênio atmosférico pode reagir formando camadas de nitreto. Um problema mais comum é a reação do enxofre a partir do sulfeto de hidrogênio e outros gases formadores de enxofre a partir de diversos processos industriais. Em motores a jato, até mesmo as superligas de níquel apresentam reação rápida com produtos de combustão que contêm enxofre. Superligas de cobalto são alternativas, embora as fontes de cobalto sejam limitadas. Um exemplo especialmente insidioso de ataque atmosférico é a **fragilização por hidrogênio**, onde o hidrogênio, também muito encontrado em diversos processos industriais, permeia através de um metal como o titânio, gerando pressões internas substanciais e até mesmo reagindo para formar hidretos frágeis. O resultado, de qualquer forma, é uma perda geral de ductilidade.

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.1

Uma liga de níquel tem um revestimento óxido com 100 nm de espessura no instante de tempo (t) igual a zero, ao ser colocada em um forno oxidante a 600 ºC. Após 1 hora, a espessura do revestimento cresceu para 200 nm. Qual será a espessura após 1 dia, considerando uma taxa parabólica de crescimento?

SOLUÇÃO

A Equação 19.4 é apropriada:

$$y^2 = c_4 t + c_5$$

Para $t = 0$, $y = 100$ nm, ou

$$(100 \text{ nm})^2 = c_4(0) + c_5$$

fornecendo

$$c_5 = 10^4 \text{ nm}^2$$

Para $t = 1$ h, $y = 200$ nm, ou

$$(200 \text{ nm})^2 = c_4(1 \text{ h}) + 10^4 \text{ nm}^2$$

Resolvendo a equação, obtemos

$$c_4 = 3 \times 10^4 \text{ nm}^2/\text{h}$$

Então, quando $t = 24$ h,

$$y^2 = 3 \times 10^4 \text{ nm}^2/\text{h}(24 \text{ h}) + 10^4 \text{ nm}^2$$

$$= 73 \times 10^4 \text{ nm}^2$$

ou $y = 854$ nm ($= 0{,}854\ \mu$m).

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.2

Dado que a densidade do Cu_2O é de $6{,}00 \times 10^6$ g/m^3, calcule a razão de Pilling–Bedworth para o cobre.

SOLUÇÃO

A expressão para a razão de Pilling–Bedworth é dada pela Equação 19.6:

$$R = \frac{Md}{amD}$$

Dados adicionais, além da densidade do Cu_2O, estão disponíveis no Apêndice 1:

$$\begin{aligned} R &= \frac{[2(63,55)+16,00](8,93)}{(2)(63,55)(6,00)} \\ &= 1,68, \end{aligned}$$

que é o valor contido na Tabela 19.1.

PROBLEMA PRÁTICO 19.1

No Exemplo de Problema 19.1, calculamos a espessura de um revestimento óxido após 1 dia em uma atmosfera oxidante. Qual seria a espessura do revestimento se as mesmas medidas forem aplicadas, mas o óxido crescer segundo uma lei da taxa linear de crescimento?

PROBLEMA PRÁTICO 19.2

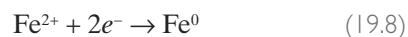
(a) A razão de Pilling–Bedworth para o cobre é calculada no Exemplo de Problema 19.2. Nesse caso, consideramos que o óxido cuproso, Cu_2O, é formado. Calcule a razão de Pilling–Bedworth para a possibilidade alternativa de que o óxido cúprico, CuO, seja formado. (A densidade do CuO é de $6,40 \times 10^6$ g/m^3.) **(b)** Você espera que o CuO seja um revestimento protetor? Explique rapidamente.

19.2 Ataque por corrosão eletroquímica aquosa

Corrosão é a dissolução de um metal em um ambiente aquoso. Os átomos de metal se dissolvem como íons. Um modelo simples dessa **corrosão aquosa** é dado na Figura 19.5. Nessa **célula eletroquímica**, a mudança química (por exemplo, a corrosão do ferro anódico) é acompanhada por uma corrente elétrica. Nas próximas seções deste capítulo, diversos tipos de células eletroquímicas serão descritos. O tipo específico introduzido na Figura 19.5 é chamado de **célula de concentração**, pois a corrosão e a corrente elétrica associada são devidas a uma diferença na concentração iônica. A barra no lado esquerdo da célula eletroquímica é um **anodo**, que é um metal que fornece elétrons ao circuito externo e se dissolve, ou é corroído. A **reação anódica** pode ser descrita como

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (19.7)$$

Essa reação é controlada pela tendência ao equilíbrio das concentrações iônicas nos dois lados da célula total. A membrana porosa permite o transporte de íons de Fe^{2+} entre as duas metades da célula (completando, assim, o circuito elétrico total), enquanto mantém uma diferença significativa nos níveis de concentração. A barra no lado direito da célula eletroquímica é um **catodo**, metal que aceita os elétrons do circuito externo e neutraliza os íons em uma **reação catódica**:

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0 \qquad (19.8)$$

No catodo, então, o metal se acumula ao contrário da dissolução. Esse processo é conhecido como **eletrodeposição**. Cada lado da célula eletroquímica é apropriadamente chamado de **semicélula**, e as equações 19.7 e 19.8 são, cada uma, **reações de semicélula**. Um exemplo de problema real de corrosão devido a uma célula de concentração iônica aparece na Figura 19.6. Agora, podemos passar para uma série de outros

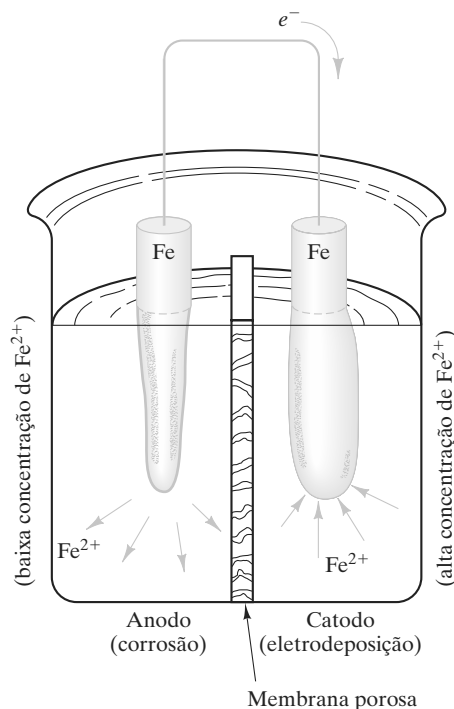



Figura 19.5 Nesta célula eletroquímica, a corrosão ocorre no anodo, e a eletrodeposição ocorre no catodo. A força motriz para as duas reações de 'semicélula' é uma diferença na concentração iônica.

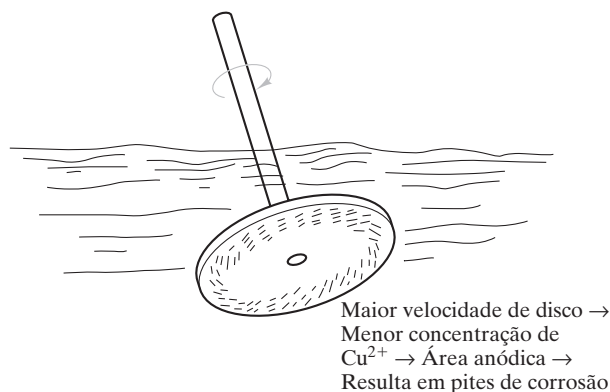



Figura 19.6 Um disco de latão girando em uma solução aquosa contendo íons de Cu^{2+} produz um gradiente na concentração iônica perto de sua superfície. A concentração de Cu^{2+} é mais baixa perto da superfície que se move mais rapidamente, próxima à borda do disco. Como resultado, essa área é anódica e corroída. Esse problema é semelhante à célula de concentração iônica da Figura 19.5.

exemplos de corrosão envolvendo tipos diferentes de células eletroquímicas.

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.3

Em uma demonstração de laboratório de uma célula de corrosão de concentração iônica (como a Figura 19.5), uma corrente elétrica de 10 mA é medida. Quantas vezes por segundo a reação mostrada na Equação 19.7 ocorre?

SOLUÇÃO

A corrente indica uma taxa de fluxo de elétrons:

$$I = 10 \times 10^{-3}\ \text{A} = 10 \times 10^{-3}\ \frac{C}{s} \times \frac{1\ \text{elétron}}{1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C}}$$

$$= 6{,}25 \times 10^{16}\ \text{elétrons/s}.$$

Como a oxidação de cada átomo de ferro (Equação 19.7) gera dois elétrons,

taxa de reação

$= (6{,}25 \times 10^{16}$ elétrons/s)(1 reação/2 elétrons)

$= 3{,}13 \times 10^{16}$ reações/s.

PROBLEMA PRÁTICO 19.3

Para o experimento descrito no Exemplo de Problema 19.3, quantas vezes por segundo ocorre a reação de redução (eletrodeposição) dada na Equação 19.8?

19.3 Corrosão galvânica por dois metais

Na seção anterior, criamos uma célula eletroquímica permitindo diferentes concentrações iônicas adjacentes a determinado tipo de metal. A Figura 19.7 mostra que uma célula pode ser gerada por dois metais diferentes, embora cada um seja cercado por uma concentração igual de íons e solução aquosa. Nessa **célula galvânica***, a barra de ferro, cercada por uma solução molar de Fe^{2+}, é o anodo e é corroída. (Lembre-se que uma solução 1 molar contém 1 átomo-grama de íons em 1 litro de solução.) A barra de cobre, cercada por uma solução de 1 molar de Cu^{2+}, é o catodo, e o Cu^0 deixa a barra. A reação anódica é equivalente à Equação 19.7, e a reação catódica é

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0 \qquad (19.9)$$

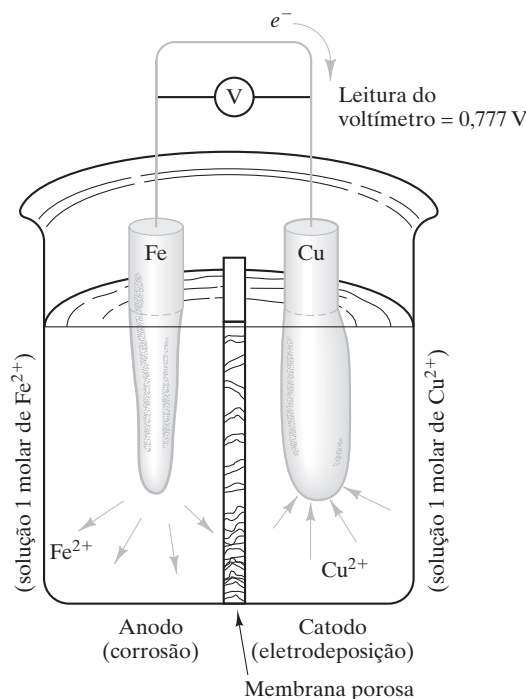
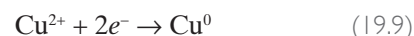



Figura 19.7 Uma célula galvânica é produzida por dois metais diferentes. O metal mais 'anódico' é corroído.

* Luigi Galvani (1737–1798), anatomista italiano. Na Seção 5.3, vimos que uma contribuição importante para a ciência dos materiais veio das ciências médicas (as leis de difusão de Adolf Fick). De modo semelhante, devemos muito de nosso conhecimento básico da eletricidade a Galvani, um professor de anatomia na Universidade de Bologna. Ele usou a agitação dos músculos da perna de um sapo para monitorar a corrente elétrica. Para repetir a experiência do relâmpago de Benjamin Franklin, Galvani dispôs os músculos da perna de um sapo em ganchos de latão perto de uma malha de ferro. Durante uma tempestade, os músculos realmente se agitavam, demonstrando novamente a natureza elétrica do relâmpago. Mas Galvani observou que também se agitavam sempre que eles tocavam simultaneamente no latão e no ferro. Assim, ele identificou a *célula galvânica*. Quando foi desenvolvido um instrumento para medir a corrente elétrica em 1820, Ampère (veja a Seção 15.1) sugeriu que ele ficasse conhecido como galvanômetro.

A força motriz para a célula geral da Figura 19.7 é a tendência relativa de cada metal se ionizar. O fluxo líquido dos elétrons da barra de ferro para a barra de cobre é um resultado da tendência mais forte do ferro se ionizar. Uma diferença de potencial de 0,777 V está associada ao processo eletroquímico total. Devido à ocorrência comum de células galvânicas, foi feita uma coleção sistemática de diferenças de potencial associadas a reações de semicélula. Essa **série de forças eletromotrizes** (fem) é dada na Tabela 19.2. Naturalmente, semicélulas só existem aos pares. Todos os valores de fem da Tabela 19.2 são definidos em relação a um eletrodo de referência que, por convenção, é considerado a ionização de gás H_2 sobre uma superfície de platina. Os metais no final da série de fem são considerados mais *ativos* (ou seja, anódicos). Aqueles no início são mais *nobres* (ou seja, catódicos). A diferença de potencial total medida na Figura 19.7 é a diferença de dois potenciais de semicélula [+0,337 V − (−0,440 V) = 0,777 V].

Embora seja um guia útil para tendências de corrosão galvânica, a Tabela 19.2 é um tanto idealista. Os projetos de engenharia raramente envolvem metais

Tabela 19.2 Série de forças eletromotrizes.

	Equilíbrio íon metálico–metal (atividade unitária)	Potencial do eletrodo *versus* eletrodo de hidrogênio normal a 25 °C (V)
	$Au–Au^{3+}$	+1,498
↑	$Pt–Pt^{2+}$	+1,200
Nobre ou	$Pd–Pd^{2+}$	+0,987
catódico	$Ag–Ag^{+}$	+0,799
	$Hg–Hg_2^{2+}$	+0,788
	$Cu–Cu^{2+}$	+0,337
	$H_2–H^{+}$	0,000
	$Pb–Pb^{2+}$	−0,126
	$Sn–Sn^{2+}$	−0,136
	$Ni–Ni^{2+}$	−0,250
	$Co–Co^{2+}$	−0,277
	$Cd–Cd^{2+}$	−0,403
	$Fe–Fe^{2+}$	−0,440
	$Cr–Cr^{3+}$	−0,744
	$Zn–Zn^{2+}$	−0,763
Ativo ou	$Al–Al^{3+}$	−1,662
anódico	$Mg–Mg^{2+}$	−2,363
↓	$Na–Na^{+}$	−2,714
	$K–K^{+}$	−2,925

Fonte: De A. J. de Bethune e N. A. S. Loud, resumido em M. G. Fontana e N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1978.

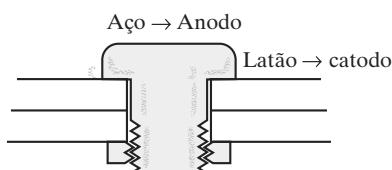



Figura 19.8 Um parafuso de aço em uma chapa de latão cria uma célula galvânica semelhante ao sistema–modelo da Figura 19.7.

Tabela 19.3 Série galvânica na água do mar[a]

	Platina
↑	Ouro
Nobre ou	Grafita
catódico	Titânio
	Prata
	[Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo) Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	[18–8 aço inoxidável com Mo (passivo) 18–8 aço inoxidável (passivo) Aço inoxidável 11–30% Cr (passivo)
	[Inconel (passivo) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe) Níquel (passivo)
	Solda de prata
	[Monel (70 Ni, 30 Cu) Ligas cobre–níquel (60–90 Cu, 40–10 Ni) Bronzes (Cu–Sn) Cobre Latões (Cu–Zn)
	[Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe) Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
	[Inconel (ativo) Níquel (ativo)
	Estanho
	Chumbo
	Soldas de chumbo–estanho
	[18–8 aço inoxidável com Mo (ativo) 18–8 aço inoxidável (ativo)
	Resiste de Ni (ferro fundido com alto teor níquel)
	Aço inoxidável de cromo, 13% Cr (ativo)
	[Ferro fundido Aço ou ferro
Ativo ou	Alumínio 2024 (4,5 Cu, 1,5 Mg, 0,6 Mn)
anódico	Cádmio
↓	Alumínio comercialmente puro (1100)
	Zinco
	Magnésio e ligas de magnésio

Fonte: De testes conduzidos por International Nickel Company e resumidos em M. G. Fontana e N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1978.

[a] Designações (ativo) e (passivo) indicam se um filme de óxido passivo foi formado na superfície da liga ou não.

puros nas soluções com concentrações–padrão. Ao invés disso, envolvem ligas comerciais em diversos ambientes aquosos. Para esses casos, uma tabela de diferenças de potencial–padrão é menos útil do que uma classificação simples e qualitativa das ligas por suas tendências relativas de serem reativas ou nobres. Como exemplo, a **série galvânica** para água do mar é dada na Tabela 19.3. Essa listagem é um guia útil para o engenheiro de projetos na previsão do comportamento relativo de materiais adjacentes em aplicações marinhas. A inspeção de perto dessa série galvânica indica que a composição da liga pode afetar radicalmente a tendência para corrosão. Por exemplo, o aço (carbono comum) é quase a extremidade reativa da série, enquanto alguns aços inoxidáveis passivos estão entre as ligas mais nobres. Aço e latão estão bastante separados, e a Figura 19.8 mostra um exemplo clássico da corrosão galvânica na qual um parafuso de aço é incorretamente selecionado para fixar uma chapa de latão em um ambiente marinho. A Figura 19.9 nos lembra que microestruturas bifásicas podem fornecer uma célula galvânica em pequena escala, levando à corrosão até mesmo na ausência de um eletrodo macroscópico separado.

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.4

Suponha que você monte uma demonstração de laboratório de uma célula galvânica semelhante à que aparece na Figura 19.6, mas seja forçado a usar zinco e ferro para os eletrodos. **(a)** Qual eletrodo será corroído? **(b)** Se os eletrodos forem imersos em soluções 1 molar de seus respectivos íons, qual será a diferença de potencial medida entre os eletrodos?

SOLUÇÃO

(a) A inspeção da Tabela 19.2 indica que o zinco é anódico em relação ao ferro. Portanto, o zinco será corroído.

(b) Novamente, usando a Tabela 19.2, a diferença de potencial será

$$\text{diferença de potencial} = (-0{,}440\ \text{V}) - (-0{,}763\ \text{V}) = 0{,}323\ \text{V}.$$

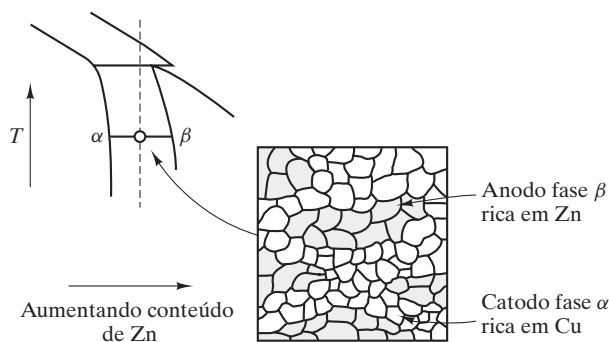



Figura 19.9 Uma célula galvânica pode ser produzida na escala microscópica. Aqui, o latão β (estrutura ccc) é rico em zinco e anódico em relação ao latão α (estrutura cfc), que é rico em cobre.

PROBLEMA PRÁTICO 19.4

No Exemplo de Problema 19.4, analisamos uma célula galvânica simples composta de eletrodos de zinco e ferro. Faça uma análise semelhante para uma célula galvânica composta de eletrodos de cobre e zinco imersos em soluções iônicas 1 molar.

19.4 Corrosão por redução gasosa

Até aqui, nossos exemplos de corrosão aquosa envolveram corrosão no anodo e eletrodeposição no catodo. Você pode ter se lembrado, por experiência própria, de vários exemplos de corrosão nos quais nenhum processo de deposição foi aparente. Esses casos, na verdade, são muito comuns (por exemplo, ferrugem). A eletrodeposição não é o único processo que servirá como reação catódica. Qualquer processo de redução química que consome elétrons servirá a essa finalidade. A Figura 19.10 ilustra uma célula eletroquímica modelo baseada na **redução gasosa**. A reação anódica novamente é dada pela Equação 19.7.

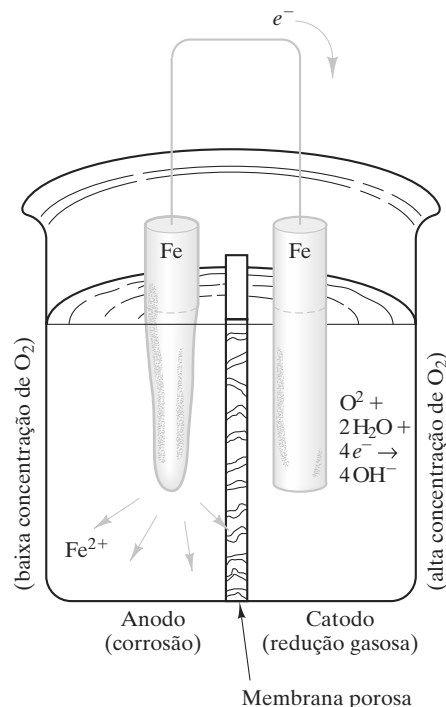
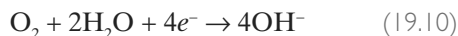



Figura 19.10 Em uma célula de concentração de oxigênio, a força motriz para a reação é a diferença na concentração de oxigênio. A corrosão ocorre no anodo deficiente de oxigênio. A reação catódica é a redução gasosa.

Agora, a reação catódica é

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (19.10)$$

onde duas moléculas de água são consumidas junto com quatro elétrons do circuito externo para reduzir uma molécula de oxigênio a quatro íons de hidroxila. O ferro no catodo serve apenas como fonte de elétrons. Nesse caso, ele não é um substrato para a eletrodeposição. A Figura 19.10 pode ser rotulada como uma **célula de concentração de oxigênio**, em contraste com a Figura 19.5, que mostrou uma **célula de concentração iônica**. Algumas células de oxidação práticas são ilustradas na Figura 19.11. Essa é uma fonte de danos de corrosão especialmente problemática. Como exemplo, uma trinca na superfície (Figura 19.11a) é uma região 'estagnante' do ambiente aquoso, com uma concentração de oxigênio relativamente baixa. Como resultado, a corrosão ocorre na ponta da trinca, levando ao crescimento dela. Esse aumento na profundidade da trinca aumenta o grau de exaustão de oxigênio, que, por sua vez, aumenta ainda mais o mecanismo de corrosão. Nosso problema de corrosão mais conhecido, a **ferrugem** de ligas ferrosas, é outro exemplo de redução do oxigênio como uma reação catódica. O processo geral é ilustrado na Figura 19.12. A ferrugem é o produto da reação, $Fe(OH)_3$, que se precipita na superfície do ferro. Embora tenhamos enfatizado a redução do oxigênio como um exemplo, muitas reações gasosas estão disponíveis para servir como catodos. Para metais imersos em ácidos, a reação catódica pode ser

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow \qquad (19.11)$$

na qual parte da alta concentração de íons de hidrogênio é reduzida a gás hidrogênio, que é então liberado pela solução aquosa.

Nas seções anteriores, vimos diversas células eletroquímicas associadas à corrosão. Em geral, não fomos específicos com relação às concentrações, além de nos referirmos a soluções–padrão, 1 molar (1 M) com relação à corrosão galvânica (Tabela 19.2). O efeito das variações na concentração das soluções é dado pela **equação de Nernst***, que afirma que a diferença de potencial da célula, V, é dada por

$$V = V^0 - (RT/nF) \ln K \qquad (19.12)$$

Figura 19.11 Diversos exemplos práticos de corrosão devida a células de concentração de oxigênio. Em cada caso, o metal é corroído próximo das regiões deficientes de oxigênio em um ambiente aquoso.

onde V^0 é a diferença de potencial sob condições padrão. R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, n é o número de elétrons transferidos na equação de corrosão, F é a constante de Faraday**, e K é um quociente de reação. A constante de Faraday é a quantidade de carga elétrica em 1 mol de elétrons (= 96.500 C/mol). O quociente de reação é definido para uma dada reação química, por exemplo,

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (19.13)$$

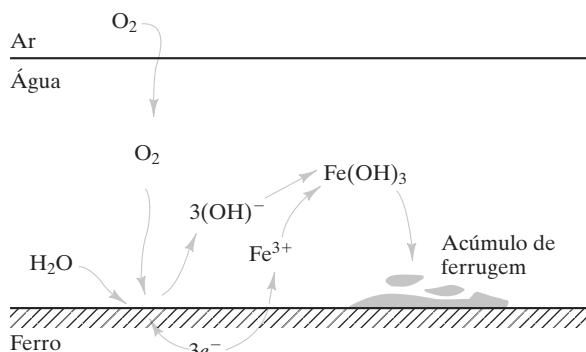
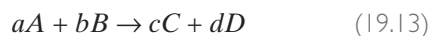



Figura 19.12 A ferrugem das ligas ferrosas é outra reação de corrosão associada à redução gasosa.

* Hermann Walther Nernst (1864–1941), químico alemão. Originalmente treinado como um físico, Nernst demonstrou um domínio sem paralelo das bases teóricas da físico-química. Ele deu diversas contribuições para a eletroquímica, incluindo a famosa equação que recebe seu nome.

**Michael Faraday (1791–1867), químico e físico inglês. Nascido em um berço pobre, Faraday foi aprendiz de encadernador de livros com 14 anos. Ele aproveitou essa oportunidade para ler livros e participar de palestras relacionadas em Londres. Demonstrando considerável dom intelectual, ele recebeu, em 1812, o cargo de assistente de laboratório na Royal Institution. Por fim, sucedeu seu mentor, Humphry Davy, como o cientista mais famoso e influente na Inglaterra. Ele deu diversas contribuições para a química e a teoria da eletricidade, incluindo a convergência destas áreas para a eletroquímica.

como

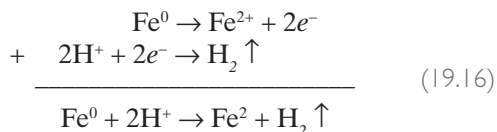
$$K = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b \qquad (19.14)$$

onde $[A]$ etc., representam a 'atividade' de determinada espécie química. Para soluções iônicas, a atividade é a concentração molar. Para os gases, a atividade é a pressão em atm. A atividade de um metal puro sólido é considerada 1,0.

Para simplificar, o termo (RT/nF) ln K na Equação 19.2 geralmente é calculado a 25 °C, e o logaritmo natural é substituído pelo logaritmo na base comum (base 10), fornecendo a forma

$$V = V^0 - (0{,}059/n) \log_{10} K \qquad (19.15)$$

Como exemplo da aplicação da equação de Nernst, considere a combinação das equações 19.7 e 19.11:

$$\begin{array}{rl} & Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \\ + & 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow \\ \hline & Fe^0 + 2H^+ \rightarrow Fe^2 + H_2 \uparrow \end{array} \qquad (19.16)$$

Para essa reação de célula completa, a Equação 19.15 se torna

$$V = V^0 - (0{,}059/2) \log_{10} \frac{[Fe^{2+}][H_2]}{[Fe^0][H^+]^2} \qquad (19.17)$$

A Equação 19.17 indica que a diferença de potencial da célula é uma função sensível do pH ($\equiv -\log_{10}[H^+]$). Na verdade, o medidor comum de pH é uma célula eletroquímica especialmente desenhada com um voltímetro calibrado para ler pH diretamente.

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.5

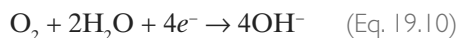
Na célula de concentração de oxigênio da Figura 19.10, que volume de gás oxigênio (nas condições normais de temperatura e pressão, CNTP) deve ser consumido no catodo para produzir a corrosão de 100 g de ferro? [CNTP é 0 °C (= 273 K) e 1 atm.]

SOLUÇÃO

O elo comum entre a reação de corrosão (Equação 19.7) e a reação de redução gasosa (Equação 19.10) é a produção (e consumo) de elétrons:

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (19.7)$$

e

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \text{(Eq. 19.10)}$$

Um mol de ferro produz 2 mols de elétrons, mas somente $\frac{1}{2}$ mol de gás O_2 é necessário para consumir 2 mols de elétrons. Usando dados do Apêndice 1, podemos escrever

$$\text{mols de gás } O_2 = \frac{100 \text{ g Fe}}{(55{,}85 \text{ g Fe/g} \cdot \text{átomo Fe})} \times \frac{\frac{1}{2} \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol Fe}}$$

$$= 0{,}895 \text{ mol } O_2.$$

Usando a lei do gás ideal, obtemos

$$pV = nRT \quad \text{ou} \quad V = \frac{nRT}{p}$$

Nas CNTP,

$$V = \frac{(0{,}895 \text{ mol})(8{,}314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(273 \text{ K})}{(1 \text{ atm})(1 \text{ Pa}/9{,}869 \times 10^{-6} \text{ atm})}$$

$$= 0{,}0201 \frac{\text{J}}{\text{Pa}} = 0{,}0201 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{N/m}^2}$$

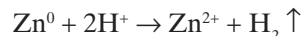
$$= 0{,}0201 \text{ m}^3.$$

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.6

A Equação 19.16 representa uma célula de Fe/H_2. Considere uma célula de Zn/H_2 semelhante que possui uma diferença de potencial de 0,45 V a 25 °C quando $[Zn^{2+}] = 1{,}0$ M e $p_{H_2} = 1{,}0$ atm. Calcule o pH correspondente.

SOLUÇÃO

Para essa célula, podemos reescrever a Equação 19.16 como

$$Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow$$

Vemos, pelos dados na Tabela 19.2, que a diferença de potencial da célula padrão é

$$V^0 = 0{,}000 \text{ V} - (-0{,}763 \text{ V}) = 0{,}763 \text{ V}.$$

Como dois elétrons são transferidos por átomo de Zn, $n = 2$. Para essa célula, as equações 19.14 e 19.15 podem ser combinadas como

$$V = V^0 = (0{,}059/2) \log_{10} \frac{[Zn^{2+}]p_{H_2}}{[Zn^0][H^+]^2}$$

ou

$$0{,}45 \text{ V} = 0{,}763 \text{ V} - (0{,}59/2) \log_{10} \frac{[1{,}0][1{,}0]}{[1{,}0][H^+]^2}$$

Reorganizando,

$$\frac{0{,}45 \text{ V} - 0{,}763 \text{ V}}{(-0{,}059)/2} = \log_{10} \frac{1}{[H^+]^2} = \log_{10}[H^+]^{-2}$$

$$= -2 \log_{10}[H^+]$$

ou

$$\frac{-\log_{10}[H^+] = (0{,}45 \text{ V} - 0{,}763 \text{ V})2}{(-0{,}059)2 = 5{,}29}$$

ou, por definição, pH = 5,29.

PROBLEMA PRÁTICO 19.5

Calcule o volume de gás O_2 consumido (nas CNTP) pela corrosão de 100 g de cromo. (Nesse caso, os íons de Cr^{3+} trivalentes são encontrados no anodo.) (Veja o Exemplo de Problema 19.5.)

PROBLEMA PRÁTICO 19.6

Se a redução da concentração do Zn^{2+} na célula de Zn/H_2 do Exemplo de Problema 19.6 para 0,1 M aumentar a diferença de potencial da célula para 0,542 V, qual será o pH correspondente?

19.5 Efeito da tensão mecânica sobre a corrosão

Além dos diversos fatores químicos que levam à corrosão, a **tensão mecânica** também pode contribuir. Regiões de altas tensões em determinado material são anódicas em relação a regiões de baixas tensões. Com efeito, o estado de alta energia do metal tensionado reduz a barreira de energia para a ionização. A Figura 19.13a ilustra uma **célula de tensão** eletroquímica modelo. Um exemplo prático dessas células de tensão é dado na Figura 19.13b, na qual as regiões de um prego tensionado durante a fabricação ou o uso se tornam suscetíveis a ataque corrosivo local.

Os contornos de grão são regiões microestruturais de alta energia (veja a Seção 4.4). Como resultado, eles são suscetíveis a ataque acelerado em um ambiente corrosivo (Figura 19.14). Embora esse ataque possa ser a base de problemas como fratura intergranular, ele também pode ser a base de processos úteis como a corrosão de corpos-de-prova polidos para inspeção microscópica.

19.6 Métodos de prevenção da corrosão

As seções de 19.2 a 19.5 esboçaram uma gama de mecanismos de corrosão tão grande que não devemos nos surpreender ao saber que ela agora representa uma despesa multibilionária para a sociedade moderna. Até mesmo finas camadas de umidade atmosférica condensada são ambientes aquosos suficientes para que ligas metálicas levem a uma corrosão apreciável por alguns desses mecanismos. Um grande desafio para todos os engenheiros que empregam metais em seus projetos é impedir o ataque corrosivo. Quando a prevenção completa é impossível, as perdas devem ser minimizadas. Em função da grande variedade de problemas de corrosão, existem várias medidas preventivas.

Nosso principal meio de prevenção de corrosão é a **seleção de materiais**. Os que gostam de barcos rapidamente aprendem a evitar parafusos de aço para equipamentos de latão. Uma aplicação cuidadosa dos princípios deste capítulo permitirá que o engenheiro de materiais descubra as ligas menos suscetíveis a determinados ambientes corrosivos. De modo seme-

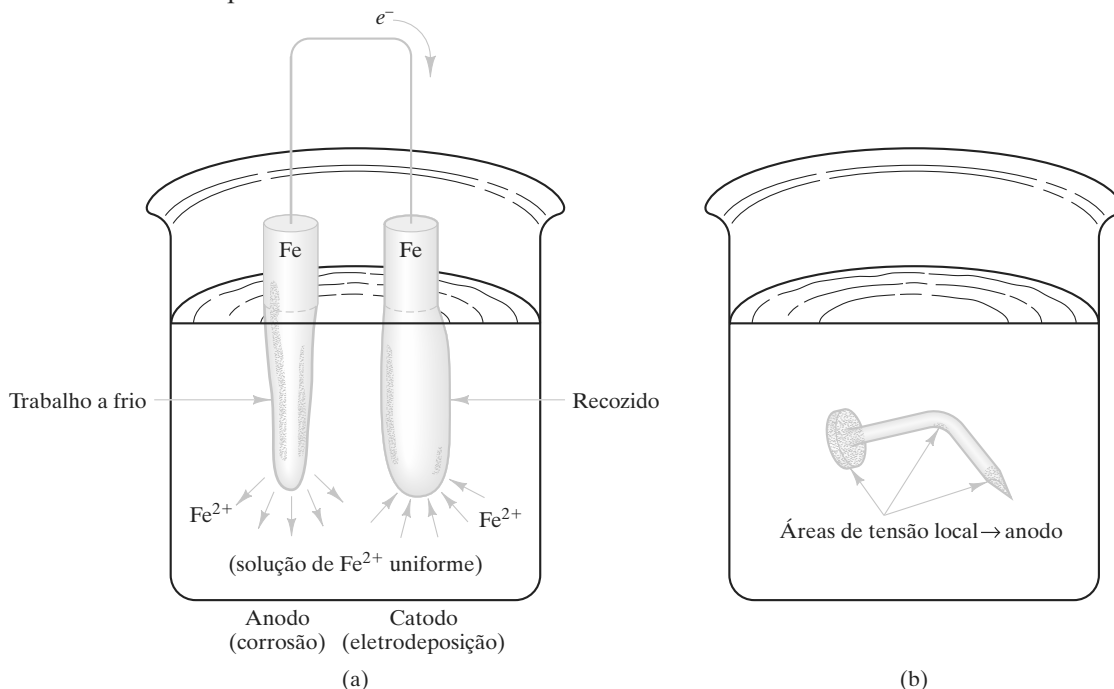



Figura 19.13 (a) Célula de tensão eletroquímica modelo. O eletrodo mais tensionado é anódico e corroído. (b) Exemplo comum de uma célula de tensão. Em um ambiente aquoso, as regiões de um prego que foram tensionadas durante a fabricação ou o uso são localmente corroídas.

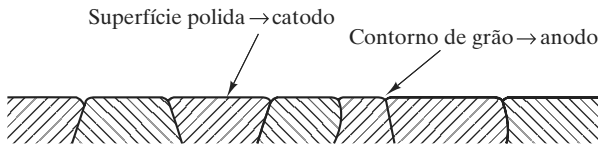



Figura 19.14 Na escala microscópica, contornos de grão são regiões de tensão local e suscetíveis a ataque acelerado.

lhante, a **seleção de projeto** pode reduzir os danos. Junções rosqueadas e regiões semelhantes de altas tensões devem ser evitadas quando possível. Quando são exigidos pares galvânicos, um anodo de área pequena perto de um catodo de área grande deve ser evitado. A grande densidade de corrente resultante no anodo acelera a corrosão.

Quando uma liga tiver de ser usada em um ambiente aquoso em que possa ocorrer corrosão, técnicas adicionais estão disponíveis para impedir a degradação. Os **revestimentos protetores** fornecem uma barreira entre o metal e seu ambiente. A Tabela 19.4 lista os diversos exemplos. Esses revestimentos são divididos em três categorias, correspondentes aos materiais estruturais fundamentais: metais, cerâmicas e polímeros. A deposição de uma camada de cromo (chapeamento) tradicionalmente tem sido usada no revestimento decorativo para automóveis. O **aço galvanizado** opera sobre um princípio um tanto diferente. Como vemos na Figura 19.15, a proteção é fornecida por um revestimento de zinco. Como o zinco é anódico em relação ao aço, qualquer falha no revestimento não leva à corrosão do aço, que é catódico e preservado. O zinco pode ser comparado com revestimentos mais nobres (por exemplo, estanho sobre aço na Figura 19.15), nos quais uma falha leva à corrosão acelerada do substrato. Conforme discutimos

Tabela 19.4 Revestimentos protetores para prevenção de corrosão

Categoria	Exemplos
Metálico	Deposição de cromo
	Aço galvanizado
Cerâmico	Aço inoxidável
	Verniz de porcelana
Polimérico	Tinta

na Seção 19.1, as coberturas de óxido estáveis em um metal podem ser protetoras. O revestimento óxido (Fe, Cr) no aço inoxidável é um exemplo clássico. A Figura 19.16, porém, ilustra uma limitação para esse material. O aquecimento excessivo (por exemplo, na solda) pode causar precipitação do carbeto de cromo nos contornos de grão. O resultado é a diminuição de cromo adjacente aos precipitados e à suscetibilidade ao ataque corrosivo nessa área. Uma alternativa a uma camada de reação óxida é a deposição de um revestimento cerâmico. **Vernizes de porcelana** são revestimentos de vidro de silicato com coeficientes de expansão térmica razoavelmente próximos daqueles de seus substratos metálicos. Os revestimentos poliméricos podem fornecer proteção semelhante, normalmente a um custo mais baixo. A tinta é nosso exemplo mais comum. (Temos de distinguir os vernizes de pintura, que são revestimentos poliméricos orgânicos, dos vernizes de porcelana, que são vidros de silicatos.)

Um revestimento de aço galvanizado (veja a Tabela 19.4) é um exemplo específico de **anodo de sacrifício.** Um exemplo geral, de não-revestimento, dado na Figura 19.17, é um tipo de **proteção galvânica**. Outro é o uso

Figura 19.15 (a) Aço galvanizado consiste em um revestimento de zinco sobre um substrato de aço. Como o zinco é anódico ao ferro, uma falha no revestimento não leva à corrosão do substrato. (b) Ao contrário, um revestimento mais nobre, como 'o chapeamento de estanho' é protetor apenas enquanto o revestimento estiver livre de falhas. Em uma falha, o substrato anódico é preferencialmente atacado.

Figura 19.16 O aquecimento do aço inoxidável pode causar precipitação de partículas de carbeto de cromo, deixando regiões vizinhas da microestrutura com deficiência de cromo e, portanto, sujeitas à corrosão. Esse efeito é a justificativa do aviso comum de se evitar a solda de componentes de aço inoxidável.

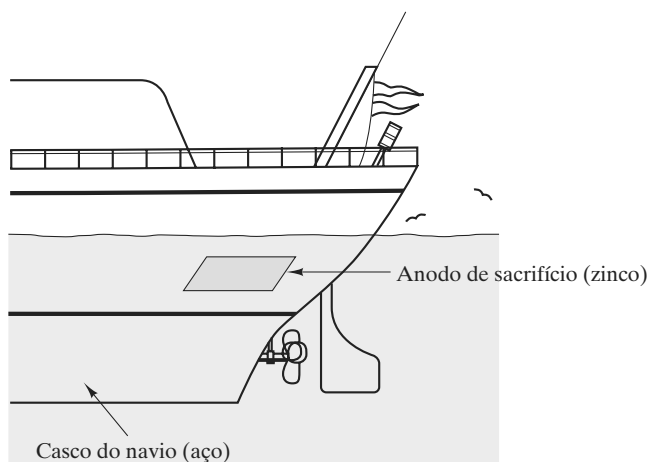



Figura 19.17 Um anodo de sacrifício é uma forma simples de proteção galvânica. O aço galvanizado na Figura 19.15a é uma forma especial dessa proteção.

Figura 19.18 Uma diferença de potencial imposta é uma forma de proteção galvânica que se opõe ao potencial de corrosão.

de uma **diferença de potencial imposta**, na qual uma diferença de potencial externa é usada para se opor a uma devida à reação eletroquímica. A diferença de potencial imposta interrompe o fluxo de elétrons necessários para a reação de corrosão prosseguir. A Figura 19.18 ilustra um exemplo comum dessa técnica.

Uma técnica final para prevenção de corrosão é o uso de um **inibidor**, definido como uma substância usada em pequenas concentrações que diminui a taxa de corrosão. A maioria dos inibidores são compostos orgânicos que formam camadas adsorvidas na superfície do metal, que fornece um sistema semelhante aos revestimentos protetores discutidos anteriormente. Outros inibidores afetam as reações na redução gasosa associadas ao catodo (veja a Seção 19.4).

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.7

Um anodo de sacrifício de 2 kg de magnésio está preso ao casco de um navio (veja a Figura 19.17). Se o anodo durar três meses, qual será a corrente de corrosão média durante esse período?

SOLUÇÃO

Usando dados do Apêndice 1, podemos escrever

$$\text{corrente} = \frac{2\text{ kg}}{3\text{ meses}} \times \frac{1.000\text{ g}}{1\text{ kg}} \times \frac{6{,}023 \times 10^{23}\text{ átomos}}{24{,}31\text{ g}} \times \frac{2\text{ elétrons}}{\text{átomo}} \times \frac{1{,}6 \times 10^{-19}\text{ C}}{\text{elétron}} \times \frac{1\text{ mês}}{31\text{ d}} \times \frac{1\text{ d}}{24\text{ h}} \times \frac{1\text{ h}}{3.600\text{ s}} \times \frac{1\text{ A}}{1\text{ C/s}}$$

$$= 1{,}97\text{ A}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 19.7

No Exemplo de Problema 19.7, calculamos a corrente média para um anodo de sacrifício. Suponha que a taxa de corrosão possa ser diminuída em 25% usando um bloco temperado de magnésio. Que massa desse anodo temperado seria necessária para fornecer prevenção de corrosão por **(a)** 3 meses e **(b)** um ano inteiro?

19.7 Curvas de polarização

Nas seções de 19.2 a 19.6, vimos diversas formas de corrosão e métodos pelos quais os danos de corrosão podem ser evitados. Um modo comum de monitorar o comportamento da corrosão é representar graficamente a relação entre o potencial eletroquímico (em volts) de determinada reação de semicélula em função da taxa de corrosão resultante. A Figura 19.19 fornece esse gráfico para uma semicélula anódica. Temos de observar que a relação é linear quando a taxa de corrosão é representada em uma escala logarítmica. A Figura 19.20 mostra que a interseção dos gráficos para reações de semicélulas catódicas e

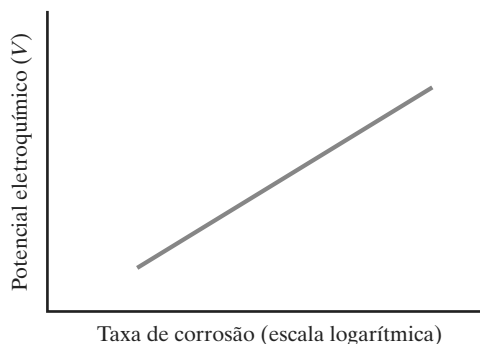



Figura 19.19 Ilustração esquemática do gráfico linear, semilogarítmico, do potencial eletroquímico em função da taxa de corrosão para uma semicélula anódica.

anódicas individuais define um potencial de corrosão, V_c. Na Figura 19.20, podemos focalizar a reação de semicélula anódica, definindo uma **polarização** anódica como uma **sobretensão** (η) acima do potencial de corrosão. Fisicamente, a polarização anódica representa uma deficiência de elétrons produzida em uma reação de oxidação do metal, como a Equação 19.7, quando uma sobretensão é aplicada. De modo semelhante, a polarização catódica, ou sobretensão negativa, mostrada na Figura 19.20, corresponde a um acúmulo de elétrons na superfície do metal para uma reação de redução, como a Equação 19.8.

Para metais, como cromo, e ligas, como aço inoxidável, o gráfico do potencial em função da taxa de corrosão acima da faixa mostrada na Figura 19.20 apresenta uma queda brusca e repentina na taxa de corrosão acima de algum potencial crítico, V_p (Figura 19.21). Apesar do alto nível de polarização anódica acima de V_p, a taxa de corrosão cai abruptamente devido à formação de um filme fino de óxido protetor, como uma barreira à reação de dissolução anódica. A resistência à corrosão acima de V_p é chamada de **passividade**. A queda na taxa de corrosão acima de V_p pode ser de até 10^3 a 10^6 vezes abaixo da taxa máxima no estado ativo. Com o aumento do potencial de corrosão, a baixa taxa de corrosão permanece constante até que o filme passivo se rompa em um potencial relativamente alto, e o aumento normal na taxa de corrosão volte para uma região **transpassiva**.

A Figura 19.22 ilustra como determinado anodo pode exibir comportamento ativo ou passivo, dependendo do ambiente corrosivo específico. Com efeito, a curva da Figura 19.21 é interceptada por duas curvas catódicas para os ambientes A e P. O ambiente A produz uma interseção correspondente a r_A, uma taxa de corrosão relativamente alta, representando o comportamento ativo. O ambiente P produz uma interseção correspondente a r_p, uma taxa de corrosão relativamente baixa, representando o comportamento passivo. Um exemplo específico da Figura 19.22 é o aço inoxidável tipo 304, que é ativo na água do mar não-arejada e passivo na água do mar arejada.

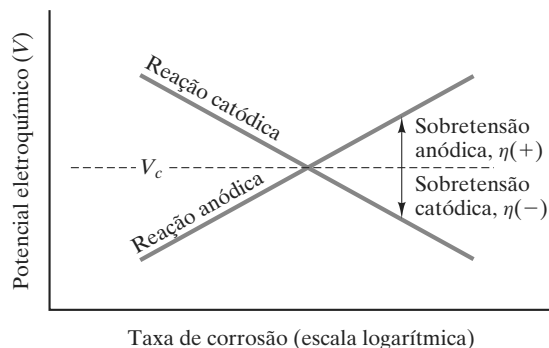



Figura 19.20 Ilustração esquemática do estabelecimento de um potencial de corrosão, V_c, na interseção dos gráficos de reação anódica e catódica. A polarização anódica corresponde a uma sobretensão positiva, η.

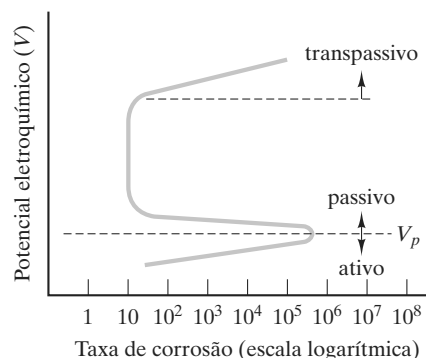



Figura 19.21 Ilustração esquemática da passividade. A taxa de corrosão para um determinado metal cai bruscamente acima de um potencial de oxidação de V_p.

As ilustrações esquemáticas da figuras 19.19 a 19.22 usaram eixos horizontais de taxa de corrosão em uma escala logarítmica. A taxa de corrosão, r (em $mol/m^2 \cdot s$), pode ser relacionada à densidade de corrente correspondente, i (em A/m^2), por

$$r = \frac{i}{nF} \tag{19.18}$$

onde n e F foram definidos em relação à Equação 19.12.

Em geral, um sobrepotencial pode ser relacionado a uma densidade de corrente padrão, i_0, por

$$\eta = \beta \log_{10}(i/i_0), \tag{19.19}$$

onde β é uma constante igual à inclinação do gráfico de potencial eletroquímico. O valor de β é positivo para uma semicélula anódica e negativo para uma semicélula positiva. A Figura 19.23 mostra diversos gráficos da Equação 19.19 que correspondem à corrosão do zinco em uma solução ácida. O potencial de corrosão, V_c, e a densidade de corrente, i_c, são determinados pela interseção dos gráficos anódico e catódico. Os potenciais–padrão para as semicélulas de zinco e hidrogênio na Figura 19.23 correspondem aos dados da Tabela 19.2.

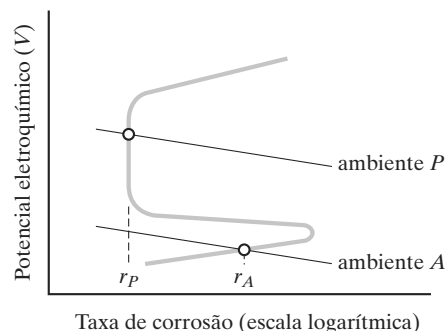



Figura 19.22 A posição de um gráfico de uma semicélula catódica pode afetar a natureza da corrosão metálica. O ambiente A intercepta a curva de polarização anódica na região ativa, e o ambiente P a intercepta na região passiva.

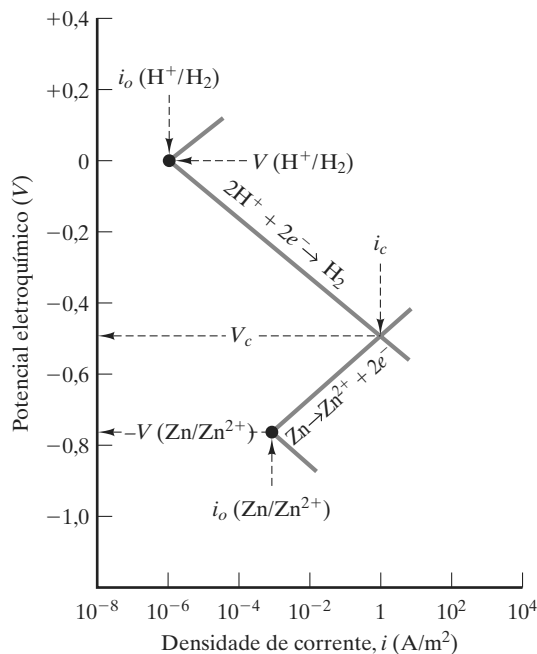



Figura 19.23 As reações de semicélula anódica e catódica para o zinco em uma solução ácida mostram, através de sua interseção, o potencial de corrosão, V_c, e a densidade de corrente de corrosão, i_c. (De M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3. ed., Nova York: McGraw-Hill, 1986.)

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.8

Para a corrosão do zinco em uma solução ácida, a densidade de corrente padrão para a semicélula de zinco é 10^{-3} A/m², e a inclinação β na Equação 19.19 é +0,09 V. Calcule o potencial eletroquímico dessa semicélula em uma densidade de corrente de 1 A/m².

SOLUÇÃO

Primeiro, podemos observar pela Tabela 19.2 que o potencial–padrão para a semicélula de zinco é −0,763 V. O sobrepotencial para determinada condição será, pela Equação 19.19:

$$\eta = \beta \log_{10}(i/i_0)$$
$$= (+0{,}09\text{V}) \log_{10}(1/10^{-3})$$
$$= (+0{,}09\text{V})(3{,}0) = 0{,}27\text{V}$$

dando um potencial eletroquímico em 1 A/m² de

$$V = -0{,}763\text{V} + 0{,}27\text{V} = -0{,}493\text{V}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 19.8

Para a corrosão do zinco em uma solução ácida, a densidade de corrente padrão para a semicélula de hidrogênio é de 10^{-6} A/m² e a inclinação β na Equação 19.19 é −0,08 V. Calcule o potencial eletroquímico dessa semicélula em uma densidade de corrente de 1 A/m². (Observe o Exemplo de Problema 19.8.)

19.8 Degradação química de cerâmicas e polímeros

A alta resistividade elétrica das cerâmicas e polímeros os exclui dos mecanismos corrosivos. O uso de revestimentos protetores cerâmicos e poliméricos nos metais leva à visão geral desses materiais não-metálicos como 'inertes'. De fato, qualquer material passará por reações químicas sob circunstâncias adequadas. Como uma questão prática, cerâmicas e polímeros são relativamente resistentes às reações ambientais associadas aos metais típicos. Embora os mecanismos não sejam significativos, algumas reações químicas diretas podem limitar a aplicação desses materiais. Um bom exemplo foi a reação da H_2O com silicatos, levando ao fenômeno da fadiga estática (veja a Seção 8.3). Além disso, os refratários cerâmicos são selecionados, tanto quanto possível, para resistir à reação química com os metais fundidos que eles contêm nos processos de fundição de metais.

A formação de ligações cruzadas em polímeros durante a vulcanização foi um exemplo da reação química que afeta as propriedades mecânicas nos polímeros (veja a Seção 6.6). A sensibilidade das propriedades mecânicas do náilon à umidade atmosférica foi ilustrada pela Figura 6.17. Os polímeros também são reativos com diversos solventes orgânicos, que é uma consideração importante nos processos industriais nos quais esses solventes fazem parte do 'ambiente' do material.

19.9 Dano por radiação

Este capítulo se concentrou nas reações químicas entre materiais e seus ambientes. Cada vez mais, os materiais também estão sujeitos a campos de radiação. A geração de energia nuclear, radioterapia e satélites de comunicação são algumas das aplicações nas quais os materiais precisam suportar ambientes de radiação severos.

A Tabela 19.5 resume algumas formas comuns de **radiação**. Para a radiação eletromagnética, a energia de determinado fóton, E, foi introduzida no Capítulo 16 como

$$E = h\upsilon \qquad (16.3)$$

onde h é a constante de Planck (= $6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s) e υ é a freqüência vibracional, que, por sua vez, é igual a

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad (16.2)$$

onde c é a velocidade da luz (= $2{,}998 \times 10^8$ m/s) e λ é o comprimento de onda. A Figura 19.24 resume o intervalo de comprimentos de onda para a radiação eletromagnética. É a radiação com comprimentos de onda mais curtos que os da luz visível que tende a danificar os materiais. Como as equações 16.2 e 16.3

O MUNDO DOS MATERIAIS

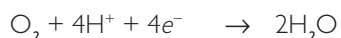
Eletroquímica e células combustível

Neste capítulo, vimos que a corrosão de materiais metálicos é um estudo de caso na eletroquímica. Devemos observar que a eletroquímica não está associada exclusivamente à degradação de materiais. Ela desempenha um papel central nas células combustível, a tecnologia promissora introduzida na caixa em destaque do Capítulo 5. Lá, vimos que a difusão também desempenha um papel central nas células combustível. A eletroquímica de uma célula combustível típica pode ser resumida da seguinte forma:

semi-reação no anodo (oxidação)

$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$$

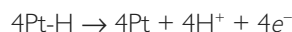
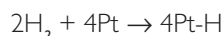
semi-reação no catodo (redução)

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

reação global da célula combustível

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Embora essas equações sejam relativamente simples, os processos eletroquímicos que ocorrem em cada eletrodo são relativamente complexos. No anodo, o gás hidrogênio deve se difundir por caminhos tortuosos em uma escala microscópica até atingir as superfícies de pequenas partículas de platina. A platina é um catalisador bastante eficiente, que forma um composto híbrido intermediário. Igualmente importante, o hidreto de platina se dissolve facilmente para produzir os íons (prótons) de hidrogênio que se difundem pela membrana da célula combustível e os elétrons que fluem através de um circuito externo, produzindo energia. De fato, a reação no anodo pode ser representada por um processo em duas etapas:

$$2H_2 + 4Pt \rightarrow 4Pt\text{-}H$$

$$4Pt\text{-}H \rightarrow 4Pt + 4H^+ + 4e^-$$

A redução do gás oxigênio como catodo também requer um catalisador de platina a fim de fornecer uma taxa suficientemente alta de redução na temperatura de operação relativamente baixa de ≈ 80 °C. Para as células de combustível de membrana polimérica, a reação de semicélula da redução do oxigênio é a etapa limitadora (e ≈ 100 vezes mais lento que a reação da semicélula do hidrogênio).

Um sistema de célula combustível típico para uso residencial. (Cortesia da IdaTech Corporation.)

Tabela 19.5 Formas comuns de radiação

Categoria	Descrição
Eletromagnética[a]	
Ultravioleta	1 nm < λ < 400 nm
Raios X	10^{-3} nm < λ < 10 nm
Raios γ	λ < 0,1 nm
Partículas	
Partícula α (raios α)	He^{2+} (núcleo de hélio = dois prótons + dois nêutrons)
Partícula β (raios β)	e^+ ou e^- (partícula positiva ou negativa com massa de um único elétron)
Nêutron	${}_0n^1$

[a] Veja a Figura 19.24. Obviamente, os intervalos de comprimento de onda desses fótons de alta energia se sobrepõem. Uma distinção básica é o mecanismo de produção da radiação. A luz ultravioleta é produzida pelas transições em orbitais eletrônicos mais externos. Os raios X são produzidos por transições em orbitais internos, com energia geralmente maior; raios γ são produzidos por decaimento radioativo (um processo nuclear, em vez de eletrônico).

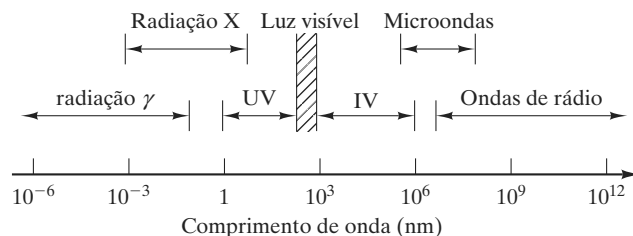



Figura 19.24 Espectro de radiação eletromagnética. (Este gráfico foi apresentado na Figura 3.34, na qual a radiação X foi descrita, inicialmente, como um meio para identificar estruturas cristalinas, e, mais tarde, na Figura 16.1, como uma introdução ao comportamento óptico dos materiais.)

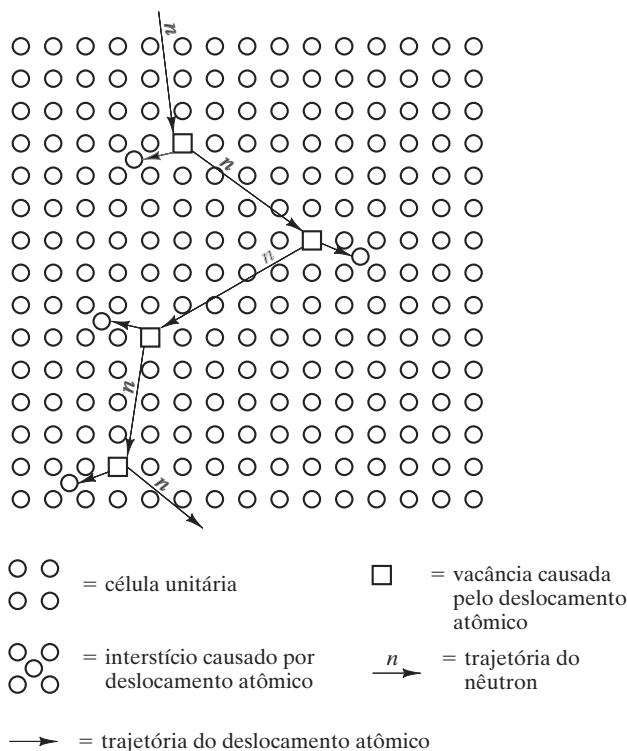



Figura 19.25 Esquema da seqüência de deslocamentos atômicos em uma estrutura cristalina metálica causada por um único nêutron de alta energia. (Uma micrografia eletrônica de uma microestrutura de uma liga de zircônio danificada por nêutron é mostrada na Figura 4.35a.)

indicam, a energia do fóton aumenta com a diminuição do comprimento de onda.

A resposta de diferentes materiais a determinado tipo de radiação varia consideravelmente. De modo semelhante, determinado material pode ser afetado de forma muito diferente por diversos tipos de radiação. Em geral, um deslocamento atômico induzido por radiação é um processo ineficaz que requer uma energia de deslocamento substancialmente maior que a simples energia de ligação discutida no Capítulo 2. A Figura 19.25 ilustra a natureza dos deslocamentos atômicos gerados por um único nêutron durante o processo de irradiação com nêutrons de uma cerâmica estrutural, Al_2O_3. O número substancial de ciclos de discordâncias produzidos pela irradiação é visível no microscópio eletrônico (veja a Seção 4.7). Os polímeros são especialmente suscetíveis a danos por radiação ultravioleta (UV). Um único fóton UV tem energia suficiente para quebrar uma ligação C–C em muitos polímeros de cadeia linear. As ligações partidas servem como sítios ativos para reações de oxidação. Um dos motivos para usar o negro-de-fumo como aditivo para polímeros é proteger o material contra radiação UV.

Embora tenhamos nos concentrado em materiais estruturais, a radiação também pode afetar fortemente o desempenho dos materiais elétricos e magnéticos. O dano por radiação nos semicondutores usados nos satélites de comunicação pode ser uma limitação importante para suas aplicações de projeto.

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.9

A radiação eletromagnética com energias dos fótons maiores que 15 eV pode danificar um semicondutor em particular, voltado para uso em um satélite de comunicações. A luz visível será uma fonte desse dano?

SOLUÇÃO

O fóton de luz visível mais energético estará na extremidade dos comprimentos de onda curtos (azul) do espectro visível (em 400 nm). Combinando as equações 16.2 e 16.3, obtemos

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$= \frac{(6{,}626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s})(2{,}998 \times 10^{8}\ \mathrm{m/s})}{400 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}} \times \frac{6{,}242 \times 10^{18}\ \mathrm{eV}}{\mathrm{J}}$$

$$= 3{,}1\ \mathrm{eV}.$$

Como essa quantidade é menor que 15 eV, a luz visível não será uma fonte desse dano.

PROBLEMA PRÁTICO 19.9

No Exemplo de Problema 19.9, descobrimos que determinada energia de fóton necessária para dano por radiação de um semicondutor não está disponível na luz visível. **(a)** Que comprimento de onda de radiação é representado pela energia de fóton de 15 eV? **(b)** Que tipo de radiação eletromagnética tem esses valores de comprimentos de onda?

19.10 Desgaste

Assim como o dano por radiação, o **desgaste** geralmente é uma forma física (em vez de química) de degradação de material. Especificamente, o desgaste pode ser definido como a remoção de material da superfície por causa da ação mecânica. A quantidade de desgaste não precisa ser grande para ser relativamente devastadora. (Um automóvel de 1.500 kg pode ser "desgastado" como resultado da perda de apenas alguns gramas de material das superfícies em

contato deslizante.) O estudo sistemático do desgaste tem revelado vários aspectos fundamentais desse fenômeno. Quatro formas principais de desgaste foram identificadas: (1) O **desgaste adesivo** ocorre quando duas superfícies lisas deslizam uma sobre a outra e fragmentos são retirados de uma superfície e se aderem à outra. O adjetivo dessa categoria vem das fortes forças de ligação ou "adesivas" entre átomos adjacentes pelas superfícies em contato íntimo. Um exemplo típico do desgaste adesivo é mostrado na Figura 19.27. (2) O **desgaste abrasivo** ocorre quando uma superfície rugosa, dura, desliza sobre uma superfície mais lisa. O resultado é uma série de sulcos no material liso e a formação de partículas de desgaste. (3) O **desgaste por fadiga da superfície** ocorre durante o deslizamento ou rolagem repetitiva sobre uma trilha. A formação de trincas na superfície ou abaixo dela leva ao rompimento da superfície. (4) **Desgaste corrosivo** ocorre com o deslizamento em um ambiente corrosivo e, naturalmente, acrescenta degradação química aos efeitos físicos do desgaste. A ação de deslizamento pode romper as camadas de passividade e, portanto, manter uma alta taxa de corrosão.

Além dos quatro tipos principais de desgaste, mecanismos relacionados podem ocorrer em certas aplicações. A **erosão** por um fluxo de partículas afiadas é semelhante ao desgaste abrasivo. A **cavitação** envolve danos a uma superfície causados pelo rompimento de uma bolha em um líquido adjacente. O dano da superfície resulta do choque mecânico associado ao rompimento repentino da bolha.

Além da descrição qualitativa do desgaste, que acabamos de fornecer, tem havido algum progresso na descrição quantitativa. Para a forma mais comum de desgaste, o adesivo,

$$V = \frac{kPx}{3H} \qquad (19.20)$$

onde V é o volume de material desgastado sob uma carga P deslizando por uma distância x, com H sendo a dureza da superfície que é desgastada. O termo k é conhecido como **coeficiente de desgaste** e representa a probabilidade de que um fragmento adesivo seja formado. Assim como o coeficiente de fricção, o coeficiente de desgaste é uma constante adimensional. A Tabela 19.6 fornece valores de k para uma grande gama de combinações de deslizamento. (Observe que k raramente é maior que 0,1.)

Figura 19.26 Micrografia eletrônica dos ciclos de discordância produzidos no Al_2O_3 como resultado da irradiação por feixe de elétrons. (Cortesia de D. G. Howitt.)

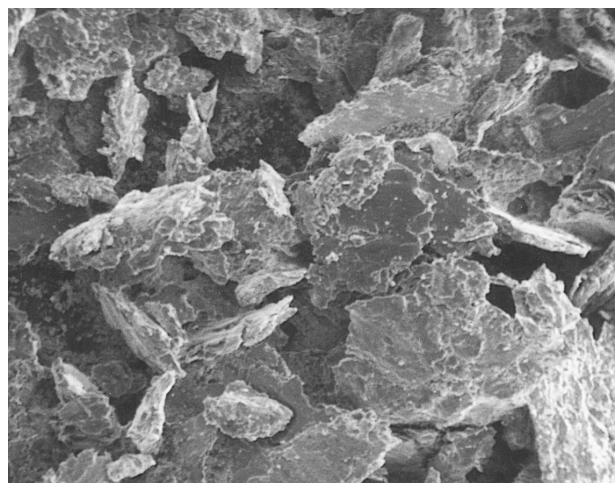



Figura 19.27 O deslizamento de um disco de cobre contra um pino de aço 1020 produz partículas irregulares de desgaste. (Cortesia da I. F. Sotwers.)

Na Seção 19.1, vimos os danos em potencial que podem resultar da reação química direta de um metal com gases ambientais, como o hidrogênio. Em seções posteriores, vimos uma grande variedade de danos ambientais produzidos pela corrosão aquosa. Nesta seção, vemos que o desgaste mecânico por si só ou em combinação com a corrosão aquosa fornece outras formas de degradação ambiental. A Figura 19.28 ilustra os exemplos práticos desse grande espectro de degradação ambiental para os metais, incluindo a **trinca por corrosão sob tensão** e a **fadiga por corrosão**, apresentadas, inicialmente, no Capítulo 8.

Materiais estruturais não-metálicos constantemente são selecionados por sua resistência superior ao desgaste. As cerâmicas de alta dureza geralmente fornecem excelente resistência ao desgaste. O óxido de alumínio, a zircônia parcialmente estabilizada e o carbeto

Tabela 19.6 Valores do coeficiente de desgaste (*k*) para diversas combinações de deslizamento

Combinação	k ($\times 10^3$)
Zinco sobre zinco	160
Aço de baixo teor de carbono sobre aço de baixo teor de carbono	45
Cobre sobre cobre	32
Aço inoxidável sobre aço inoxidável	21
Cobre sobre aço de baixo teor de carbono	1,5
Aço de baixo teor de carbono sobre cobre	0,5
Fenol formaldeído sobre fenol formaldeído	0,02

Fonte: De E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1965.

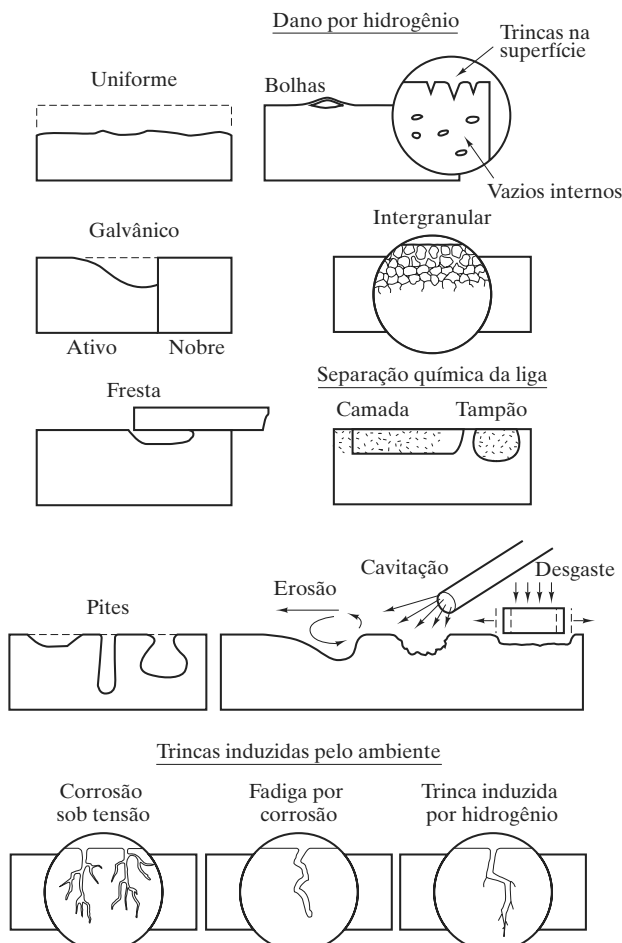



Figura 19.28 Resumo esquemático das diversas formas de degradação ambiental para metais. (De D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1992.)

de tungstênio (como um revestimento) são exemplos comuns. Polímeros e compósitos de matriz polimérica estão cada vez mais substituindo os metais em mancais, excêntricos, engrenagens e outros componentes deslizantes. PTFE é um exemplo de polímero autolubrificante bastante usado por sua resistência ao desgaste. O reforço com fibras do PTFE melhora outras propriedades mecânicas sem sacrificar o desempenho no desgaste.

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.10

Estime o tamanho da partícula de um fragmento de desgaste produzido pelo desgaste adesivo de duas superfícies de aço 1040 sob uma carga de 50 kg com uma distância de deslizamento de 5 mm. (Considere que a partícula seja um hemisfério de diâmetro d.)

SOLUÇÃO

Pela Tabela 19.6, encontramos um valor de $k = 45 \times 10^{-3}$ para o aço de baixo teor de carbono sobre aço de baixo teor de carbono. Pela Tabela 6.11, vemos que a dureza do aço 1040 é de 235 (em unidades de kg/mm²), conforme indicado no Exemplo de Problema 6.9). Usando a Equação 19.20, obtemos

$$V = \frac{kPx}{3H}$$

$$= \frac{(45 \times 10^{-3})(50 \text{ kg})(5 \text{ mm})}{3(235 \text{ kg/mm}^2)}$$

$$= 0{,}0160 \text{ mm}^3.$$

Como o volume de um hemisfério é $(1/12)\pi d^3$,

$$(1/12)\pi d^3 = 0{,}0160 \text{ mm}^3$$

ou

$$d = \sqrt[3]{\frac{12(0{,}0160 \text{ mm}^3)}{\pi}}$$

$$= 0{,}394 \text{ mm} = 394 \ \mu\text{m}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 19.10

No Exemplo de Problema 19.10, o diâmetro de uma partícula de desgaste é calculado para o caso de duas superfícies de aço deslizando juntas. De um modo semelhante, calcule o diâmetro de uma partícula de desgaste para a mesma combinação deslizante sob as mesmas condições, mas com o aço 1040 tratado termicamente para uma dureza de 200 BHN.

19.11 Análise de superfície

Grande parte da degradação ambiental associada a este capítulo ocorre em superfícies livres ou interfaces, como os contornos de grão. A caracterização dessa degradação normalmente exige a análise química na região da superfície. Um exemplo da análise química microestrutural feita com um SEM aparece na Figura 4.39. Para entender a base desse tipo de análise, precisamos retornar à descrição dos níveis de energia eletrônicos no Capítulo 2. A Figura 19.29 reproduz o diagrama de níveis de energia para um átomo de carbono, como mostra a Figura 2.3, junto com um sistema de rotulagem alternativo, a saber, K para a camada orbital eletrônica mais interna, L para a camada seguinte, e assim por diante. No caso do carbono com somente seis elétrons orbitais, lidamos apenas com as camadas K e L. Em elementos mais pesados, os elétrons podem ocupar as camadas M, N e assim por diante. A Figura 19.30 resume o mecanismo de duas etapas no qual um átomo de carbono na região da superfície de uma amostra de SEM pode ser identificado quimicamente. Um elétron do feixe usado para produzir a imagem topográfica tem energia suficiente para ejetar um elétron da camada K (Figura 19.30a). O estado instável resultante para

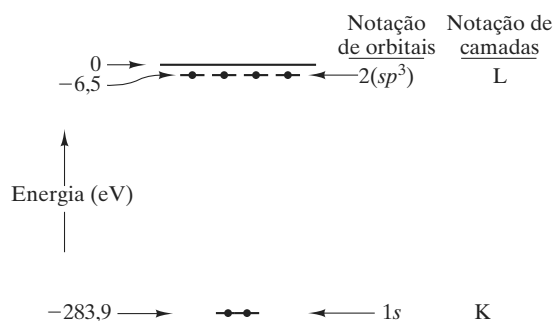



Figura 19.29 O diagrama de níveis de energia para um átomo de carbono (introduzido na Figura 2.3) é rotulado com um K para a camada eletrônica de energia mais baixa (mais interna) e um L para a próxima camada de energia mais baixa.

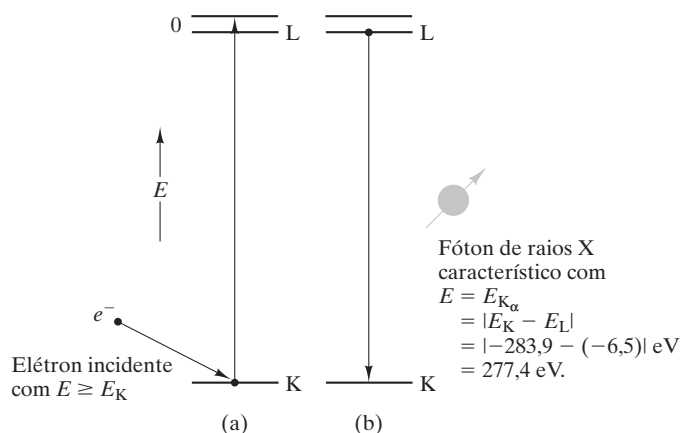



Figura 19.30 O mecanismo para produzir um fóton de raios X característico para análise química de um átomo do elemento carbono pode ser representado em duas etapas. (a) Um elétron com energia maior ou igual à energia de ligação de um elétron da camada K (283,9 eV) pode ejetar esse elétron do átomo. (b) O estado instável resultante é eliminado por uma transição de um elétron de L para K. A redução na energia do elétron produz um fóton K_α com uma energia específica característica do átomo de carbono.

o átomo leva a uma transição eletrônica da camada L para K. Por conservação de energia, a redução na energia associada à transição de L para K é balanceada pela emissão de um fóton de raios X característico com energia $|E_K - E_L|$.O fóton é rotulado como K_α porque ele foi emitido como resultado do preenchimento de uma lacuna na camada eletrônica K por um elétron do orbital eletrônico mais próximo. Nos elementos mais pesados, é possível ter um fóton K_β, no qual uma transição eletrônica da camada M para K preenche a camada K, levando, assim, à emissão de um fóton com energia $|E_K - E_M|$. (Como uma questão prática, a probabilidade de uma transição eletrônica de L para K é maior do que a probabilidade de uma transição eletrônica de M para K, e a eficiência de emissão de fótons K_α é aproximadamente 10 vezes maior que a dos fótons K_β para esses elementos mais pesados.) Quando usada em conjunto com um SEM, essa técnica de análise química é chamada de **espectroscopia de energia dispersiva de raios X** (EDX). A EDX para identificação química de elementos que usam fótons de raios X característicos pelo bombardeio da amostra com elétrons é padronizada segundo uma tecnologia mais antiga, conhecida como **fluorescência de raios X** (XRF). Nesse caso, o mecanismo é idêntico ao que mostramos na Figura 19.30, exceto que a ejeção inicial de elétrons da camada K é causada por um fóton de raios X com uma energia maior que a energia de ligação do elétron da camada K. Uma desvantagem da técnica de fluorescência de raios X é que o feixe de raios X incidente em geral não pode ser focalizado em um ponto com tamanho da ordem de um mícron, como acontece com um feixe de elétrons.

Embora a análise por SEM que acabamos de esboçar forneça um mapa das distribuições microestruturais dos elementos na superfície de uma amostra (por exemplo, Figura 4.39), devemos ter cuidado na definição do termo *superfície*. Por exemplo, um feixe de elétrons em um SEM típico (com uma energia de feixe típica de 25 keV) pode penetrar a uma profundidade de cerca de um mícron da superfície da amostra. Como resultado, os fótons característicos analisados para informações químicas escaparam de uma profundidade de um mícron, uma distância correspondente a alguns milhares de camadas atômicas. Infelizmente, muitas das reações ambientais descritas neste capítulo ocorrem em profundidades de apenas algumas camadas atômicas. Com relação a esses casos, a análise química por SEM é insensível. A análise da superfície real na ordem de algumas camadas atômicas pode ser feita por um mecanismo diferente, como ilustra a Figura 19.31. Nesse caso, o fóton de raios X característico ilustrado na Figura 19.30 não escapa da vizinhança do núcleo atômico, mas ejeta um dos elétrons da camada L. O resultado é um **elétron Auger*** com uma energia cinética característica do elemento químico (carbono, nesta ilustração). Como vemos na Figura 19.31, a notação correspondente para o elétron Auger é KLL. A chave para o uso desse mecanismo na análise da superfície real é que o elétron Auger tem uma profundidade de escape substancialmente menor a partir da superfície do que um fóton de raios X característico. A profundidade de escape, ou profundidade da superfície da amostra analisada, varia de 0,5 a 5,0

* Pierre Victor Auger (1899–1993), físico francês, identificou a transição eletrônica não-irradiante da Figura 19.31 na década de 1920, durante uma antiga aplicação do método de câmara de nuvens da física de partículas experimental. Aproximadamente 40 anos foram necessários antes que a instrumentação em alto vácuo e sistemas rápidos de análise de dados estivessem disponíveis para permitir que esse princípio fosse a base da análise química de rotina.

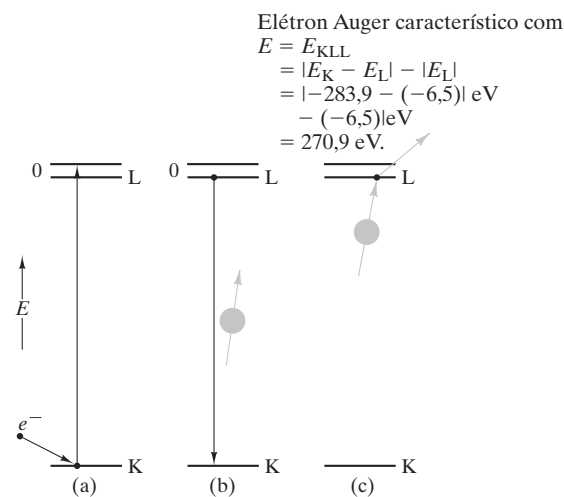



Figura 19.31 O mecanismo para produzir um elétron característico para análise química de um átomo de carbono nas primeiras camadas atômicas da superfície de um corpo-de-prova pode ser representada em três etapas. As etapas (a) e (b) são basicamente idênticas ao mecanismo mostrado na Figura 19.30. Na etapa (c), o fóton K_α característico ejeta um elétron da camada L. A energia cinética resultante desse elétron Auger tem um valor específico característico do átomo de carbono.

Figura 19.32 Uma microssonda comercial para realizar a varredura por espectroscopia de elétrons Auger. (Cortesia da Perkin-Elmer, Physical Electronics Division.)

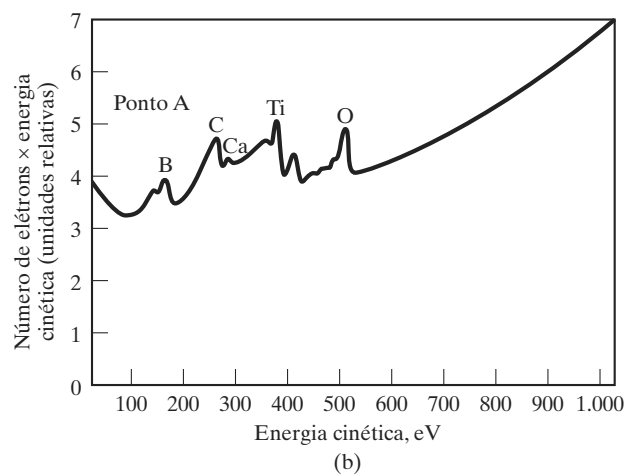
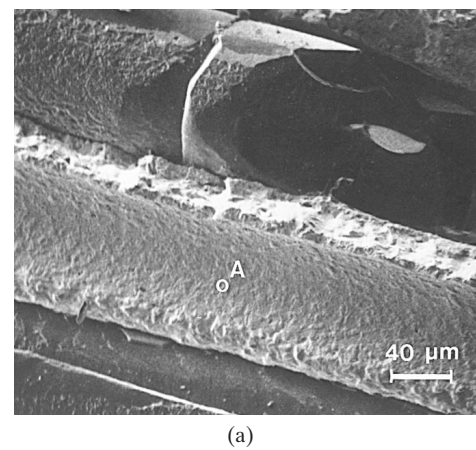



Figura 19.33 (a) Imagem eletrônica de varredura da superfície de fratura de um composto de fibras de carbeto de boro em uma matriz de titânio. (b) Espectro de elétrons Auger medido no ponto A da imagem da parte (a). Observe a magnitude da energia cinética do elétron Auger do carbono, calculado na Figura 19.31. Observe também a presença de impurezas de Ca e O na interface da fratura. (Cortesia da Perkin-Elmer, Physical Electronics Division.)

Tabela 19.7 Técnicas para análise química de superfícies[a]

Técnica	Excitação	Resposta	Profundidade da análise	Diâmetro da análise pontual
Fluorescência de raios X (XRF)	fótons de raios X	fótons de raios X	100 μm	1 mm
Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX)	elétrons	fótons de raios X	1 μm	1 μm
Espectroscopia de elétrons Auger (AES)	elétrons	elétrons	0,5–5,0 nm	50 nm
Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) *ou* espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA)	fótons de raios X	elétrons	0,5–5,0 nm	1 mm

[a] Veja a Figura 19.35.

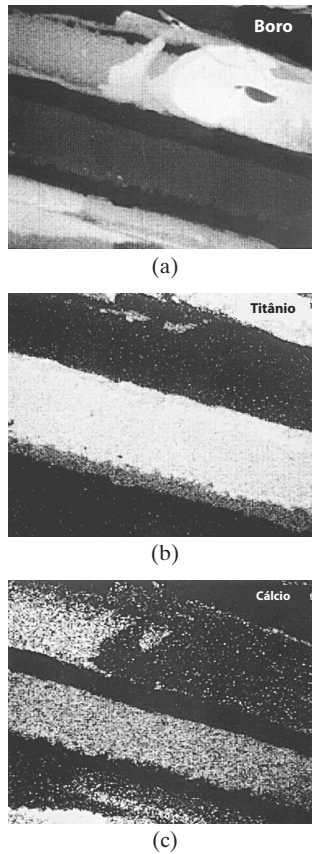



Figura 19.34 Mapas da superfície de fratura do (a) boro (b) titânio e (c) cálcio mostradas na Figura 14.33a na mesma ampliação. Essas imagens de elétrons Auger podem ser indicadores poderosos das concentrações de impurezas [como o cálcio em (c)] confinadas a algumas camadas atômicas na interface entre a matriz do compósito e a fase de reforço. Essa segregação interfacial pode desempenhar um papel importante nas propriedades do material, como a resistência à fratura. (Cortesia da Perkin-Elmer, Physical Electronics Division.)

nm (ou seja, de 1 a 10 camadas atômicas). Um instrumento comercial típico para realizar a espectroscopia de elétrons Auger (AES) é mostrado na Figura 19.32. Uma análise microestrutural típica é mostrada nas figuras 19.33 e 19.34. Na Figura 19.33, uma imagem topográfica por SEM aparece junto com um espectro Auger de um ponto específico na imagem. Na Figura 19.34, aparecem os mapas elementares correspondentes à composição química da superfície.

Diversas técnicas foram desenvolvidas nas últimas décadas, que compartilham com a espectroscopia de elétrons Auger a capacidade de analisar a verdadeira composição química da superfície. A que possui relação mais próxima é a **espectroscopia de fotoelétrons de raios X** (XPS), também conhecida como **espectroscopia eletrônica para análise química** (ESCA), na qual elétrons característicos são produzidos por um fóton de raios X incidente, em vez de um elétron incidente. A Figura 19.35 e a Tabela 19.7 resumem as diversas técnicas relacionadas para análise química de superfícies.

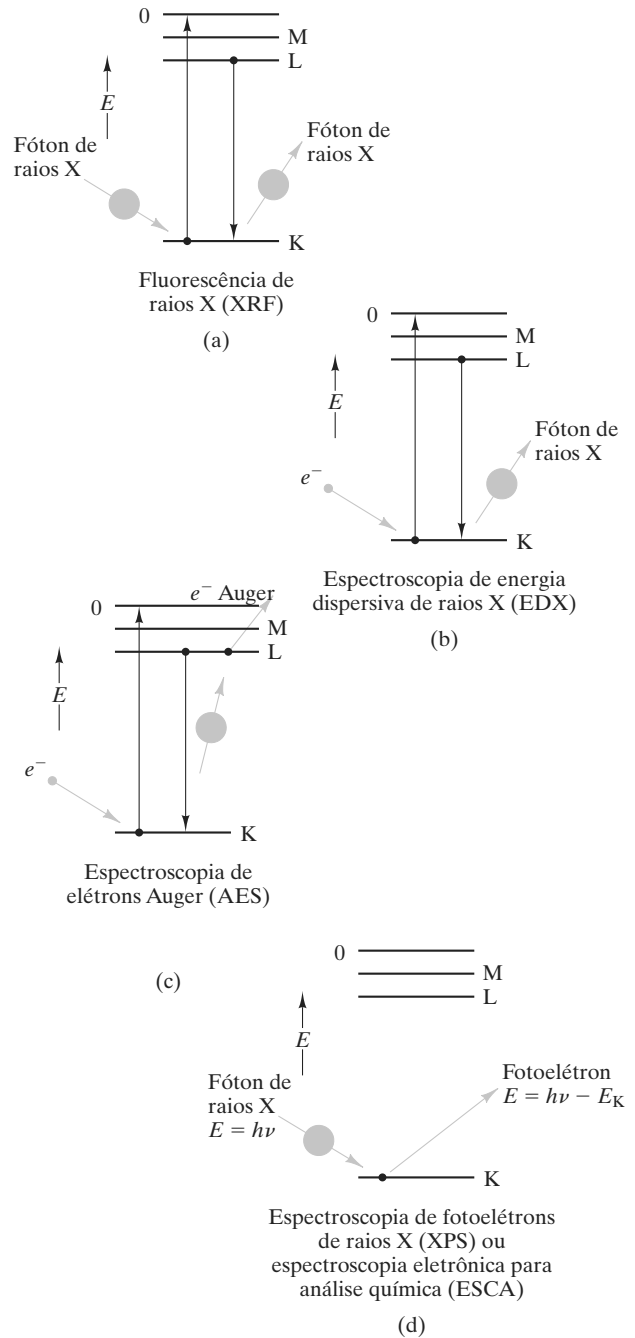



Figura 19.35 Ilustração esquemática resumindo as quatro técnicas relacionadas para análise química de superfícies na Tabela 19.7. Observe que (a) fluorescência de raios X e (b) espectroscopia de energia dispersiva de raios X basicamente envolvem análise química volumétrica, enquanto (c) espectroscopia de elétrons Auger e (d) espectroscopia de fotoelétrons de raios X (ou espectroscopia eletrônica para análise química) representam análises da superfície real, fornecendo a análise da(s) camada(s) atômica(s) mais externa(s).

EXEMPLO DE PROBLEMA 19.11

Os níveis de energia eletrônica para um átomo de ferro são $E_K = -7.112$ eV, $E_L = -708$ eV e $E_M = -53$ eV. Calcule as energias de fóton **(a)** K_α e **(b)** K_β usadas na análise química por SEM do ferro. Calcule também **(c)** a energia dos elétrons Auger KLL para o ferro.

SOLUÇÃO

(a) Conforme ilustrado na Figura 19.30,

$$E_{K_\alpha} = |E_K - E_L|$$
$$= |-7.112 \text{ eV} - (-708 \text{ eV})| = 6.404 \text{ eV}.$$

(b) De modo semelhante,

$$E_{K_\beta} = |E_K - E_M|$$
$$= |-7.112 \text{ eV} - (-53 \text{ eV})| = 7.059 \text{ eV}.$$

(c) Conforme ilustrado na Figura 19.31,

$$E_{KLL} = |EK - EL| - |EL|$$
$$= |-7.112 \text{ eV} -(-708 \text{ eV})| - |-708 \text{ eV}| = 5.696 \text{ eV}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 19.11

Energias características de fótons e elétrons são calculadas no Exemplo de Problema 19.11. Usando os dados indicados, calcule **(a)** a energia do fóton característico L_α e **(b)** a energia do elétron Auger KLL.

RESUMO

Uma grande variedade de reações ambientais limita a utilização dos materiais de engenharia considerados neste livro. Oxidação é a reação química direta de um metal com o oxigênio atmosférico. Existem quatro mecanismos para oxidação associados a vários modos de difusão no decorrer da camada de óxido. Dois casos extremos são (1) a lei da taxa linear de crescimento para um óxido não-protetor e (2) a lei da taxa parabólica de crescimento para um óxido protetor. A tendência de um revestimento ser protetor pode ser prevista pela razão de Pilling–Bedworth, R. Valores de R entre 1 e 2 são associados a um revestimento sob tensões compressivas moderadas e, como resultado, ele pode ser protetor. Exemplos conhecidos de revestimentos protetores são os do alumínio anodizado e do aço inoxidável. Revestimentos não-protetores são suscetíveis a curvamento e escamação, um processo conhecido como esfoliação. Outros gases atmosféricos, incluindo nitrogênio, enxofre e hidrogênio, podem levar ao ataque químico direto dos metais.

Corrosão é a dissolução de um metal em um ambiente aquoso. Uma célula eletroquímica é um modelo simples dessa corrosão aquosa. Em uma célula de concentração iônica, o metal no meio de baixa concentração é anódico e corroído. O metal no meio com alta concentração é catódico e experimenta a eletrodeposição. Uma célula galvânica envolve dois metais diferentes, com tendências distintas para ionização. O metal mais ativo, ou ionizável, é anódico e corroído. O metal mais nobre é catódico e recoberto. Uma lista dos potenciais de semicélula, mostrando as tendências relativas de corrosão, é a série de força eletromotriz. Uma série galvânica é uma lista mais qualitativa para ligas comerciais em determinado meio corrosivo, como a água do mar. A redução gasosa pode servir como uma reação catódica, eliminando a necessidade de eletrodeposição na corrosão que se segue. A célula de concentração de oxigênio é um processo desse tipo, e a ferrugem das ligas ferrosas é um exemplo comum. Para células de corrosão simples, a diferença de potencial da célula pode ser calculada usando a equação de Nernst. Em uma célula sob tensão, um metal tensionado é anódico ao mesmo metal em um estado temperado. Na escala microestrutural, os contornos de grão são anódicos em relação aos grãos adjacentes. A corrosão metálica pode ser impedida pela seleção de materiais, seleção de projeto, revestimentos protetores de vários tipos, proteção galvânica (usando anodos de sacrifício ou uma diferença de potencial imposta) e inibidores químicos. Curvas de polarização (gráficos de potencial eletroquímico contra a taxa de corrosão) são úteis no acompanhamento de corrosão e passivação.

Embora os não-metais sejam relativamente inertes em comparação com os metais sensíveis à corrosão, o ataque químico direto pode afetar as aplicações. O ataque de silicatos pela umidade e a vulcanização da borracha são alguns exemplos. Todos os materiais podem ser seletivamente danificados por certas formas de radiação. O dano por nêutron nos metais, o dano por elétrons nas cerâmicas e a degradação por UV dos polímeros são alguns exemplos. O desgaste é a remoção do material de superfície como conseqüência da ação mecânica, como o deslizamento contínuo ou cíclico.

Muitas das reações ambientais neste capítulo estão associadas às superfícies do material. A espectroscopia de elétrons Auger e ferramentas relacionadas têm se tornado métodos poderosos para a análise química das primeiras camadas atômicas em uma superfície ou interface livre. Os elétrons Auger e os fotoelétrons possuem energias cinéticas características do elemento que está sendo analisado.

PRINCIPAIS TERMOS

aço galvanizado (449)
alumínio anodizado (441)
anodo (442)
anodo de sacrifício (449)
catodo (442)
cavitação (455)
célula de concentração (442)
célula de concentração de oxigênio (445)
célula de concentração iônica (445)
célula de tensão (448)
célula eletroquímica (442)
célula galvânica (443)
coeficiente de desgaste (455)
corrosão (442)
corrosão aquosa (442)
desgaste (454)
desgaste abrasivo (455)
desgaste adesivo (455)
desgaste corrosivo (455)
desgaste por fadiga da superfície (455)
diferença de potencial imposta (450)
eletrodeposição (442)
elétron Auger (459)
equação de Nernst (446)
erosão (455)
esfoliação (441)
espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) (456)
espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) (460)
espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) (460)
fadiga por corrosão (455)
ferrugem (445)
fluorescência de raios X (XRF) (456)
fragilização por hidrogênio (441)
inibidor (447)
lei da taxa linear de crescimento (450)
lei da taxa logarítmica de crescimento (440)
lei da taxa parabólica de crescimento (440)
oxidação (439)
passividade (451)
polarização (450)
proteção galvânica (449)
radiação (452)
razão de Pilling–Bedworth (440)
reação anódica (442)
reação catódica (442)
reação de semicélula (442)
redução gasosa (445)
revestimento protetor (449)
seleção de materiais (448)
seleção de projeto (449)
semicélula (442)
série de força eletromotriz (444)
série galvânica (445)
sobretensão (450)
tensão mecânica (448)
transpassivo (451)
trinca por corrosão sob tensão (455)
verniz de porcelana (449)

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, vol. 13A: *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*; Ohio: ASM International, Materials Park, 2003.

Briggs, D; Seah, MP (eds.). *Practical Surface Analysis*, 2. ed., vol. 2. Chichester: Wiley, 1990–1992.

Jones, DA. *Principles and Prevention of Corrosion*, 2. ed., Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1996.

Kelly, BT. *Irradiation Damage to Solids*. Elmsford: Pergamon Press, Inc., 1966.

Rabinowicz, E. *Friction and Wear of Materials*, 2. ed., Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.

PROBLEMAS

19.1 • Ataque atmosférico com oxidação direta

19.1. Os dados a seguir são coletados durante a oxidação de uma pequena barra de liga metálica:

Tempo	Ganho de massa (mg)
1 minuto	0,4
1 hora	24,0
1 dia	576,0

O ganho de massa deve-se à formação do óxido. Devido ao arranjo experimental, você não consegue inspecionar visualmente a camada de óxido. Preveja se a camada é (1) porosa e descontínua ou (2) densa e tenaz. Explique rapidamente a sua resposta.

19.2. As densidades para três óxidos de ferro são FeO ($5{,}70 \times 10^6$ g/m^3), Fe_3O_4 ($5{,}18 \times 10^6$ g/m^3) e Fe_2O_3 ($5{,}24 \times 10^6$ g/m^3). Calcule a razão de Pilling–Bedworth para o ferro em relação a cada tipo de óxido e comente sobre as implicações para a formação de um revestimento protetor.

19.3. Dada a densidade do SiO_2 (quartzo) = $2{,}65 \times 10^6$ g/m^3, calcule a razão de Pilling–Bedworth para o silício e comente sobre a implicação para a formação de um revestimento protetor se o quartzo for a forma óxida.

19.4. Ao contrário da suposição no Problema 19.3, a oxidação do silício tende a produzir um filme de sílica vítrea com densidade = $2{,}20 \times 10^6$ g/m^3. A fabricação de semicondutor normalmente envol-

ve esses filmes vítreos. Calcule a razão de Pilling–Bedworth para esse caso e comente sobre a implicação para a formação de um filme tenaz.

19.5. Verifique a afirmação com relação à Equação 19.4, de que $c_4 = 2c_3$ e $c_5 = y^2$ em $t = 0$.

19.6. Verifique se a razão de Pilling–Bedworth é a razão entre o volume de óxido produzido e o volume de metal consumido.

19.2 • Ataque por corrosão eletroquímica aquosa

19.7. Em uma célula de corrosão de concentração iônica envolvendo níquel (formando Ni^{2+}), uma corrente elétrica de 5 mA é medida. Quantos átomos de Ni por segundo são oxidados no anodo?

19.8. Para a célula de concentração descrita no Problema 19.7, quantos átomos de Ni por segundo são reduzidos no catodo?

19.9. Em uma célula de corrosão com concentração iônica envolvendo cromo, que forma um íon trivalente (Cr^{3+}), uma corrente elétrica de 10 mA é medida. Quantos átomos por segundo são oxidados no anodo?

19.10. Para a célula de concentração descrita no Problema 19.9, quantos átomos de Cr por segundo são reduzidos no catodo?

19.3 • Corrosão galvânica por dois metais

19.11. **(a)** Em uma célula galvânica simples, consistindo de eletrodos de Co e Cr imersos em soluções iônicas 1 molar, calcule o potencial da célula. **(b)** Que metal seria corroído nessa célula simples?

19.12. **(a)** Em uma célula galvânica simples, consistindo em eletrodos de Al e Mg imersos em soluções iônicas 1 molar, calcule o potencial da célula. **(b)** Que metal seria corroído nessa célula simples?

19.13. Identifique o anodo nas seguintes células galvânicas e forneça uma rápida discussão de cada resposta: **(a)** eletrodos de cobre e níquel em soluções-padrão de seus próprios íons, **(b)** uma microestrutura bifásica de uma liga 50:50 Pb–Sn, **(c)** uma solda de chumbo–estanho em uma liga de alumínio 2024 na água do mar, e **(d)** um parafuso de latão em uma chapa de Hastelloy C, também na água do mar.

P 19.14. A Figura 19.9 ilustra uma célula galvânica em escala microestrutural. Na seleção de um material para a camada externa de uma bússola marinha, use o diagrama de fase do Cu–Zn do Capítulo 9 para especificar um intervalo de composições do latão que evitaria esse problema.

19.4 • Corrosão por redução gasosa

19.15. Uma liga de cobre–níquel (35% p–65%p) é corroída em uma célula de concentração de oxigênio usando água fervente. Que volume de gás oxigênio (a 1 atm) deverá ser consumido no catodo para corroer 10 g da liga? (Considere que apenas íons bivalentes sejam produzidos.)

19.16. Suponha que o ferro seja corroído em um banho de ácido, com a reação do catodo dada pela Equação 19.11. Calcule o volume de gás H_2 produzido nas CNTP a fim de corroer 100 g de ferro.

19.17. Para o mecanismo de ferrugem ilustrado na Figura 19.12, calcule o volume de gás O_2 consumido (nas CNTP) na produção de 100 g de ferrugem [Fe $(OH)_3$].

19.18. Na análise de falha de um vaso de alumínio, são encontrados pites de corrosão. O pite médio tem 0,1 mm de diâmetro e a parede do vaso tem 1 mm de espessura. Se o pite se desenvolveu em um período de 1 ano, calcule **(a)** a corrente de corrosão associada a cada pite e **(b)** a densidade de corrente de corrosão (normalizada pela área do pite).

19.19. A equação de Nernst foi aplicada a uma célula de Zn/H_2 no Exemplo de Problema 19.6. De modo semelhante, calcule a diferença de potencial da célula a 25 ºC para uma célula galvânica de Zn/Fe quando $[Zn^{2+}] = 0,5$ M e $[Fe^{2+}] = 0,1$ M.

19.20. Calcule a diferença de potencial da célula a 25 ºC para a célula galvânica de Zn/Fe indicada no Problema 19.19 se as concentrações iônicas forem $[Zn^{2+}] = 0,1$ M e $[Fe^{2+}] = 0,5$ M.

19.21. Calcule a diferença de potencial da célula a 25 ºC para a célula galvânica de Zn/Fe indicada no Problema 19.19 se as concentrações iônicas forem $[Zn^{2+}] = 1,0$ M e $[Fe^{2+}] = 10^{-3}$ M.

19.22. Verifique a equivalência das equações 19.12 e 19.15.

19.6 • Métodos de prevenção da corrosão

P 19.23. No projeto do casco de um novo navio de pesca para garantir proteção contra corrosão, você descobre que um anodo de sacrifício de zinco fornece uma corrente de corrosão média

de 2 A em um período de 1 ano. Que massa do zinco é necessária para dar essa proteção?

P 19.24. No projeto de uma estrutura de aço para altomar para garantir proteção contra corrosão, você descobre que um anodo de sacrifício de magnésio fornece uma corrente de corrosão média de 1,5 A em um período de 2 anos. Que massa do magnésio é necessária para dar essa proteção?

P 19.25. A densidade máxima de corrente de corrosão em uma chapa de aço galvanizado usada no projeto dos novos laboratórios de engenharia no campus é de 5 mA/m^2. Que espessura da camada de zinco é necessária para garantir pelo menos **(a)** 1 ano e **(b)** 5 anos de resistência à ferrugem?

P 19.26. Uma chapa de aço galvanizada usada no projeto dos novos laboratórios de química no campus possui um revestimento de zinco com 18 μm de espessura. A densidade de corrente de corrosão é de 4 mA/m^2. Qual é a duração correspondente da resistência à ferrugem fornecida por esse sistema?

19.7 • Curvas de polarização

19.27. Para a célula de Zn/H_2 considerada no Exemplo de Problema 19.8 e Problema Prático 19.8, calcule a densidade de corrente de corrosão, i_c.

19.28. Calcule o potencial de corrosão, V_c, para a célula de Zn/H_2 do Problema 19.27.

19.29. Para a corrosão do chumbo em uma solução ácida, suponha que Pb^{2+} divalente seja formado e que as densidades de corrente padrão para as semicélulas de chumbo e hidrogênio sejam 2×10^{-5} A/m^2 e 10^{-4} A/m^2, respectivamente. Além disso, considere que a inclinação β na Equação 19.19 para o chumbo e o hidrogênio seja +0,12 V e –0,10 V, respectivamente. Calcule a densidade de corrente de corrosão, i_c.

19.30. Calcule o potencial de corrosão, V_c, para a célula de Pb/H_2 do Problema 19.29.

19.9 • Dano por radiação

19.31. No Problema 16.11, foram calculados os comprimentos de onda da radiação ultravioleta necessários para quebrar as ligações de carbono (nos polímeros). Outro tipo de dano por radiação encontrado em diversos sólidos está associado à "produção de pares" elétron–pósitron, que pode ocorrer a partir de uma energia de fóton de 1,02 MeV. **(a)** Qual é o comprimento de onda desse fóton limiar? **(b)** Que tipo de radiação eletromagnética é essa?

19.32. Calcule o intervalo completo de energias associadas a fótons de **(a)** radiação ultravioleta e **(b)** radiação X na Tabela 19.5.

19.10 • Desgaste

19.33. Calcule o diâmetro de uma partícula de desgaste para o cobre deslizando sobre um aço 1040. Considere que a carga seja de 40 kg por uma distância de 10 mm. (Assuma a dureza do aço 1040 dada na Tabela 6.11.)

19.34. Calcule o diâmetro de uma partícula de desgaste produzida pelo desgaste adesivo de duas superfícies de aço inoxidável 410 sob as condições de carga do Problema 19.33. (Observe os dados de dureza da Tabela 6.11.)

19.11 • Análise de superfície

19.35. Os níveis de energia eletrônica para um átomo de cobre são E_K = –8.982 eV, E_L = –933 eV, e E_M = –75 eV. Calcule **(a)** a energia do fóton K_α, **(b)** a energia do fóton K_β, **(c)** a energia do fóton L_α, **(d)** a energia do elétron Auger KLL e **(e)** A energia do elétron Auger LMM.

19.36. A energia do elétron da camada K no níquel é E_K = –8.333 eV, e os comprimentos de onda dos fótons de NiK_α e NiK_β são 0,1660 nm e 0,1500 nm, respectivamente. **(a)** Desenhe um diagrama de níveis de energia para um átomo de níquel. Calcule **(b)** as energias dos elétrons Auger **(b)** KLL e **(c)** LMM para o níquel.

•19.37. As energias de fótons característicos geralmente são medidas em um modo denominado energia dispersiva, no qual um detector de estado sólido mede a energia diretamente (veja o Problema 17.24). Uma técnica alternativa é o modo *comprimento de onda dispersivo*, no qual a energia do fóton é determinada indiretamente medindo-se o comprimento de onda de raios X por difração (veja a Seção 3.7). **(a)** Calcule o ângulo de difração (2θ) necessário para identificar o fóton FeK_α usando os planos (200) de um monocristal de NaCl. **(b)** Esboce o sistema experimental para essa medição.

•19.38. Conforme indicado nesta seção, uma técnica alternativa de análise da superfície é XPS. Nesse caso, um raio X "mole", como o AlK_α, é usado para ejetar um elétron de um orbital interno (de um átomo no corpo-de-prova), gerando uma energia cinética característica. Calcule a energia específica do fotoelétron que poderia ser usada para identificar um átomo de ferro. (Observe que os níveis de energia eletrônica para o alumínio são E_K = –1.560 eV e E_L = –72,8 eV.)

19.39. Para entender a tendência sistemática das energias de fótons característicos usadas para análise química (por XRF e EDX), faça um gráfico das seguintes energias K_α em função do número atômico para estes elementos, abrangendo uma ampla faixa da tabela periódica:

Elemento	EK_α (keV)
C	0,28
Al	1,49
Ti	4,51
Ge	9,88
Ag	22,11
Ba	32,07
Gd	42,77
W	58,87
Pb	74,25
U	97,18

19.40. Para entender a tendência sistemática das energias características dos elétrons Auger usadas para análise química de superfícies (por AES), faça um gráfico das seguintes energias KLL em função do número atômico para esses elementos, abrangendo uma ampla faixa da tabela periódica:

Elemento	KLL (eV)
C	270,9
Al	1.417
Ti	4.056
Ge	8.663
Ag	18.759
Ba	26.822
Gd	35.526
W	48.668
Pb	61.207
U	80.013

19.41. Para entender a tendência sistemática das energias características dos fotoelétrons usadas para a análise química de superfície (por XPS), faça um gráfico das seguintes energias K em função do número atômico para esses elementos, abrangendo uma ampla faixa da tabela periódica:

Elemento	EK (keV)
C	0,284
Al	1,56
Ti	4,97
Ge	11,11
Ag	25,52
Ba	37,46
Gd	50,24
W	69,52
Pb	88,02
U	115,6

19.42. As tendências identificadas nos problemas de 19.39 a 19.41 são bastante interligadas. Para ilustrar esse conceito, faça o gráfico das energias K_α do Problema 19.39 e as energias K do Problema 19.41 (no eixo vertical) em função das energias KLL do Problema 19.40 (no eixo horizontal).

Capítulo 20 Seleção de materiais

O fabricante dessa bicicleta de compósito reforçado com fibra de carbono usa um pacote de programas sofisticados (com análise de elementos finitos) para analisar como o quadro responderá à tensão, permitindo que os engenheiros ajustem a rigidez do quadro a cada ciclista. (Cortesia da Algor, Inc.)

A tarefa de seleção do material correto para determinado projeto de engenharia pode parecer assustadora. A quantidade de materiais disponíveis comercialmente ao engenheiro de projeto é finita, embora muito grande. O trabalho de classificar as opções para chegar a uma seleção ideal exige um enfoque sistemático baseado em um conhecimento da natureza da engenharia e ciência dos materiais. O desenvolvimento desse conhecimento foi o principal objetivo dos 19 capítulos anteriores.

Um passo gigante no estabelecimento de um enfoque sistemático à seleção de materiais é o uso das cinco categorias de materiais. Neste capítulo, discutimos exemplos de seleção de materiais relativos a uma competição entre as cinco categorias ou dentro de uma única categoria. Nossos exemplos são ilustrativos e relativamente breves. Nesse nível introdutório, não podemos abordar todos os procedimentos exigidos para produzir especificações de materiais para determinado produto em determinado setor. Embora esses detalhes pragmáticos estejam além do escopo deste livro, podemos esboçar a filosofia geral da seleção de materiais.

Primeiro, temos de reconhecer que cada uma das propriedades dos materiais discutidas nos capítulos anteriores pode ser traduzida para parâmetros de projeto usados pelo engenheiro para especificar quantitativamente os requisitos do material desse projeto. Segundo, devemos lembrar que o processamento dos materiais pode ter um forte efeito sobre seus parâmetros de projeto. Alguns exemplos de seleção dentro de cada categoria de materiais estruturais incluem uma discussão da competição entre os quatro tipos diferentes. Depois, discutimos a seleção de materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos, incluindo semicondutores.

Finalmente, temos de conhecer os efeitos dos materiais de engenharia sobre nosso ambiente.

20.1 Propriedades dos materiais – Parâmetros em projetos de engenharia

Examinando os fundamentos na Parte I deste livro e as categorias de materiais nas Partes II e III, definimos dezenas das propriedades básicas dos materiais de engenharia. Para a *ciência* dos materiais, a natureza dessas propriedades é um fim por si só. Elas servem como base de nosso conhecimento do estado sólido. Para a *engenharia* dos materiais, a propriedades assumem um novo papel. Elas são os **parâmetros de projeto**, que são a base para a seleção de determinado material para determinada aplicação. Um exemplo gráfico dessa perspectiva da engenharia é mostrado na Figura 20.1, em que algumas das propriedades mecânicas básicas definidas no Capítulo 6 aparecem como parâmetros em um manual de engenharia. Uma visão mais ampla do papel das propriedades do material como um elo entre a ciência de materiais e a engenharia de ma-

Especificações
Número SNU A92036

Composição química
Limites de composição. 0,50 máx. Si; 0,50 máx. Fe; 2,2 máx. Cu; 0,10 a 0,40 Mn; 0,30 a 0,6 Mg; 0,10 máx. Cr; 0,25 máx. Zn; 0,15 máx. Ti; 0,05 máx. outros (cada); 0,15 máx. outros (total); Al para balancear.

Aplicações
Usos típicos. Folhas para painéis de carroceria de automóvel.

Propriedades mecânicas
Propriedades de tração. Típica, para 0,64 a 3,18 mm (0,025 a 0,125 pol.) chapa plana, têmpera T4; limite de resistência à tração, 340 MPa (49 ksi); limite de escoamento, 195 MPa (28 ksi); alongamento, 24% em 50 mm ou 2 pol. Mínima, para 0,64 a 3,18 mm chapa plana, têmpera T4; limite de resistência à tração, 290 MPa (42 ksi); limite de escoamento, 160 MPa (23 ksi); alongamento, 20% em 50 mm ou 2 pol.

Dureza. Típica, têmpera T4: 80 HR15T expoente de encruamento, 0,23.

Módulo elástico. Tração, 70,3 GPa ($10{,}2 \times 10^6$ ksi); compressão, 71,7 GPa ($10{,}4 \times 10^6$ ksi)

Resistência à fadiga. Típica, têmpera T4: 124 MPa (18 ksi) a 10^7 ciclos para chapa plana testada sob flexão invertida.

σ R.T. L.E. E ϵ ϵ_f

Figura 20.1 As propriedades mecânicas básicas obtidas pelo ensaio de tração introduzido no Capítulo 6 levam a uma lista de parâmetros de projeto de engenharia para determinada liga. (Os parâmetros são reproduzidos a partir de uma lista em *ASM Handbook*, vol. 2, Ohio: ASM International, Materials Park, 1990.)

Figura 20.2 Esquema do papel central desempenhado pelas propriedades na seleção de materiais. As propriedades são um elo entre os aspectos fundamentais da ciência de materiais e os desafios práticos da engenharia de materiais. (De G. E. Dieter, *ASM Handbook*, vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, 1997, p. 245.)

teriais é mostrada na Figura 20.2. Além disso, a Figura 20.3 ilustra a relação integral entre os materiais (e suas propriedades), seu processamento e o uso efetivo em projetos de engenharia.

Um formato conveniente para facilitar a seleção de materiais é ter dados arrumados em tabelas listados em ordem crescente dos valores de uma dada propriedade. Por exemplo, a Tabela 20.1 indica o limite de resistência à tração de vários aços ferramenta listados em ordem crescente de resistência. De modo semelhante, a Tabela 20.2 fornece a ductibilidade como percentual de alongamento para o mesmo conjunto de aços ferramenta listados em ordem crescente de ductibilidade.

Figura 20.3 Esquema da relação integral entre os materiais, seu processamento e projetos de engenharia. (De G. E. Dieter, *ASM Handbook*, vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, 1997, p. 243.)

Uma visão global do comportamento relativo de diferentes classes de materiais da engenharia é dada pelos chamados **mapas de Ashby***, como o que é mostrado na Figura 20.4, na qual pares de propriedades dos materiais são desenhados um em função do outro. Na Figura 20.4, o módulo elástico, E, é desenhado em função da densidade, ρ, em escalas logarítmicas. Claramente, as diversas categorias de materiais estruturais tendem a se agrupar, por exemplo, com a combinação de módulo–densidade para ligas metálicas geralmente sendo distintas de cerâmicas e vidros, polímeros e compósitos.

O uso dos mapas de Ashby na seleção de materiais segue uma filosofia de projeto geral de quatro passos:

1. Traduzir os requisitos do projeto em uma especificação de material,
2. Excluir os materiais que falham nas restrições,
3. Classificar por capacidade de atender aos objetivos (usando índices apropriados) e
4. Procurar informações que sustentem os candidatos promissores.

O primeiro estudo de caso da próxima seção (materiais para mastro de prancha de windsurfe) ilustra esse processo com alguns detalhes. A Figura 20.5 mostra a eficácia do mapa de Ashby em um exercício relativa-

* Michael F. Ashby (1935–), cientista e engenheiro de materiais inglês. Ashby foi um de nossos cientistas de materiais mais prolíficos no trabalho com problemas mais fundamentais (como a estrutura do contorno de grão, como mostra a Figura 4.21) na aplicação desses princípios a problemas em potencial de seleção de materiais, conforme exemplificado por seus mapas.

Tabela 20.1 Seleção de limite de resistência à tração dos aços ferramenta

Tipo	Condição	Resistência à tração (MPa)
S7	Recozido	640
L6	Recozido	655
S1	Recozido	690
L2	Recozido	710
S5	Recozido	725
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 650 °C	930
L6	Temperado em óleo a partir de 845 °C e recozido a 650 °C	965
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 650 °C	1.035
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 650 °C	1.240
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 540 °C	1.275
L6	Temperado em óleo a partir de 845 °C e recozido a 540 °C	1.345
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 540 °C	1.520
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 425 °C	1.550
L6	Temperado em óleo a partir de 845 °C e recozido a 425 °C	1.585
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 315 °C	1.790
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 ° C e recozido a 540 °C	1.820
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 425 °C	1.895
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 425 °C	1.895
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 315 °C	1.965
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 205 °C	2.000
L6	Temperado em óleo a partir de 845 °C e recozido a 315 °C	2.000
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 205 °C	2.170
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 315 °C	2.240
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 205 °C	2.345

Tabela 20.2 Seleção de alongamento dos aços ferramenta

Tipo	Condição	Alongamento (%)
L6	Temperado em óleo a partir de 845 °C e recozido a 315 °C	4
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 205 °C	5
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 205 °C	5
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 315 °C	7
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 205 °C	7
L6	Temperado em óleo a partir de 845 °C e recozido a 425 °C	8
S5	Temperado em a partir de 870 °C e recozido a 425 °C	9
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 315 °C	9
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 315 °C	10
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 540 °C	10
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 425 °C	10
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 540 °C	10
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 425 °C	12
L6	Temperado em óleo a partir de 845 °C e recozido a 540 °C	12
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 650 °C	14
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 540 °C	15
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 650 °C	15
L6	Temperado em óleo a partir de 845 °C e recozido a 650 °C	20
S1	Recozido	24
L2	Recozido	25
L2	Temperado em óleo a partir de 855°C e recozido a 650°C	25
L6	Recozido	25
S5	Recozido	25
S7	Recozido	25

Fonte: (tabelas 20.1 e 20.2) Dados de *ASM Metals Reference Book*, 2. ed., Ohio: American Society for Metals, 1984, reconfigurados em J. F. Shackelford, W. Alexander e J. S. Park, *CRC Practical Handbook of Materials Selection*, Flórida: CRC Press, 1995.

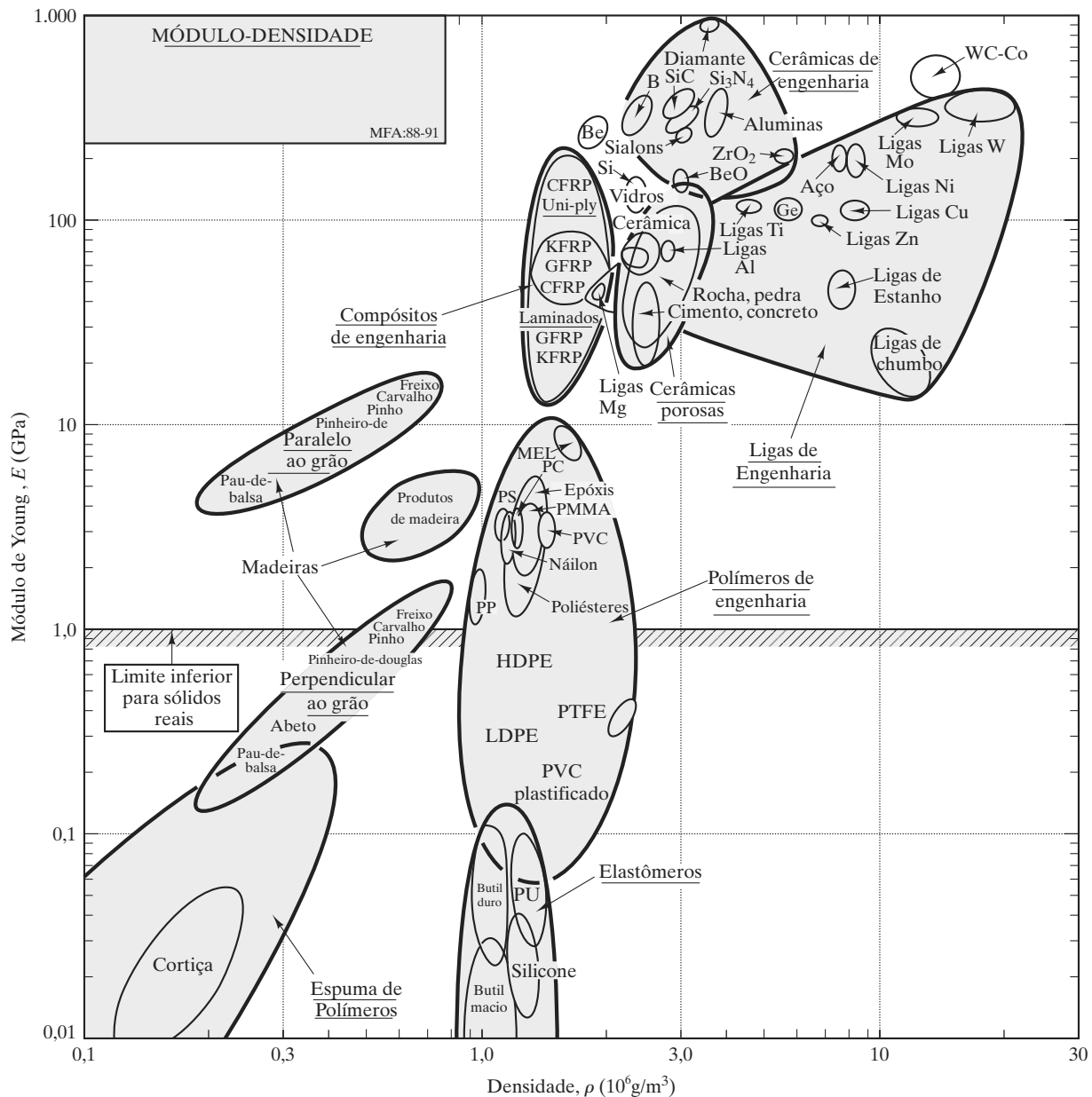



Figura 20.4 Mapa de propriedades com uma visão global do desempenho relativo dos materiais. Nesse caso, os gráficos de módulo elástico e dados de densidade (em escalas logarítmicas) para vários materiais indicam que os membros das diferentes categorias de materiais estruturais tendem a se agrupar. (De M. F. Ashby, *Materials Selection in Engineering Design*, Nova York: Pergamon Press, Inc., 1992.)

mente simples e prático, otimizando o compromisso entre o custo e o peso de uma bicicleta. Descobriu-se que muitos projetos resumidos pelo mapa são ligados por um envelope, ou *superfície de compromisso*, que representa as escolhas ideais. Naturalmente, ainda resta uma subjetividade substancial quando se pondera o desejo de alguém por uma bicicleta leve em comparação com o preço que se deseja pagar.

P EXEMPLO DE PROBLEMA 20.1

Na seleção de um aço ferramenta para uma operação de usinagem, a especificação do projeto exige um material com um limite de resistência à tração ≥ 1.500 MPa e um percentual de alongamento ≥ 10%. Quais ligas em particular atenderiam a essa especificação?

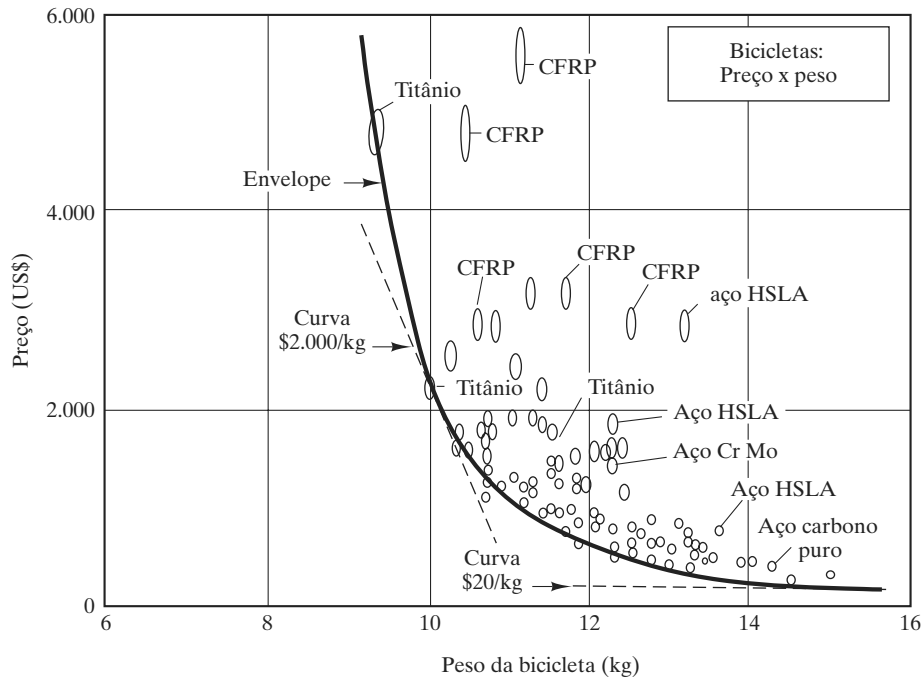



Figura 20.5 Um gráfico de compromisso entre custo e peso de bicicletas. As escolhas ideais ficam ao longo do envelope, ou superfície de compromisso. (De M. F. Ashby, Granta Design Limited.)

SOLUÇÃO

Pela inspeção das tabelas 20.1 e 20.2, vemos que as seguintes combinações de liga/tratamento térmico atenderiam a essas especificações:

Tipo	Condição
S5	Temperado em óleo a partir de 870 °C e recozido a 540 °C
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 425 °C
L2	Temperado em óleo a partir de 855 °C e recozido a 315 °C
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 540 °C
S7	Resfriado com ventilador a partir de 940 °C e recozido a 425 °C

P PROBLEMA PRÁTICO 20.1

Ao fazer um novo pedido do aço ferramenta para a operação de usinagem discutida no Exemplo de Problema 20.1, você observa que a especificação do projeto foi atualizada. Quais das ligas atenderiam aos novos critérios de um limite de resistência a tração ≥ 1.800 MPa e um percentual de alongamento ≥ 10%?

20.2 Seleção de materiais estruturais – Estudos de caso

No Capítulo 1, apresentamos o conceito de seleção de materiais esboçando as etapas que levam à escolha de uma liga metálica para um cilindro de alta pressão (veja a Figura 1.24). O processo de seleção começa com a escolha de uma categoria de material estrutural (metal, cerâmica, polímero ou compósito). Quando se decide pela categoria de metais, é preciso escolher a liga ideal para determinada aplicação. Com a grande variedade de materiais comerciais e propriedades (parâmetros), introduzidas nas Partes I e II, agora temos uma idéia mais clara de nossa gama de seleção. A base para o ajuste dos parâmetros de projeto estruturais foi estabelecida nos capítulos 9 e 10. Em geral, procuramos um equilíbrio ideal de resistência e ductibilidade para determinada aplicação. Alguns dos exemplos comuns de materiais compósitos no Capítulo 14 forneceram esse equilíbrio pela combinação de uma fase forte (porém frágil) dispersa com uma matriz dúctil (porém fraca). Muitos dos polímeros do Capítulo 13 oferecem propriedades mecânicas adequadas em combinação com a capacidade de conformação e custo modesto. Porém, a seleção de materiais pode ser mais do que uma consideração objetiva de parâmetros de projeto. O fator subjetivo do apelo ao consumidor pode desempenhar um papel semelhante. Em 1939, foram lançadas as meias de nylon 66, com 64 milhões de pares sendo vendidos somente no primeiro ano.

Quando a ductibilidade não é essencial, a cerâmica tradicional e frágil (Capítulo 12) pode ser usada por seus outros atributos, como resistência a altas temperaturas ou durabilidade química. Muitos vidros (Capítulo 12) e polímeros (Capítulo 13) são escolhidos por suas propriedades ópticas, como transparência e cor. Além disso, essas considerações tradicionais estão sendo modificadas pelo desenvolvimento de novos materiais, como a cerâmica de alta resistência à fratura.

Nenhuma seleção de material é completa até que as questões de prevenção de falha e degradação ambiental sejam levadas em consideração (veja os capítulos 8 e 19). A consideração da configuração do projeto é importante (por exemplo, se são especificadas geometrias com concentração de tensão ou cargas cíclicas produtoras de fadiga). Reações químicas, corrosão eletroquímica, danos por radiação e desgaste podem eliminar um material que, de outra forma, seria atraente.

O processo de seleção de projeto pode ser ilustrado por alguns estudos de caso específicos. Veremos com alguns detalhes a seleção de materiais para mastro de prancha de windsurfe e, mais brevemente, uma série de outros estudos de caso.

MATERIAIS PARA MASTRO DE PRANCHA DE WINDSURFE

O surfe a vela é um esporte que tem se tornado bastante popular devido a uma união de sucesso entre as engenharias mecânica e de materiais no processo geral de projeto. A Figura 20.6 ilustra os componentes básicos de uma prancha de windsurfe. Embora a idéia de uma 'navegação livre' tenha sido levada adiante em meados da década de 1960, um dispositivo prático aguardava o desenvolvimento de uma junta universal que permitisse que o mastro girasse livremente sobre a prancha de surfe. O mastro é fundamental para o projeto, e a seleção de sua forma e material de construção específico segue uma consideração cuidadosa de critérios de projeto. O mastro influencia a dinâmica do barco e deve flexionar sob a pressão do vento. A necessidade resultante de especificar a rigidez deve ser feita em conjunto com um limite no diâmetro externo, a fim de reduzir sua influência no fluxo de ar. Para obter estabilidade, a massa do mastro deve ser reduzida. Os critérios de projeto para mastros de pranchas de windsurfe são resumidos na Tabela 20.3.

O comprimento, L, de um mastro de prancha de windsurfe típico é de 4,6 m. A rigidez do mastro, S, é definida por

$$S = \frac{P}{\delta} \tag{20.1}$$

onde P é a carga criada ao se pendurar um peso em um ponto no meio do mastro, apoiado horizontalmente em suas extremidades, e δ é a deflexão resultante. Por uma questão prática, a rigidez dos mastros

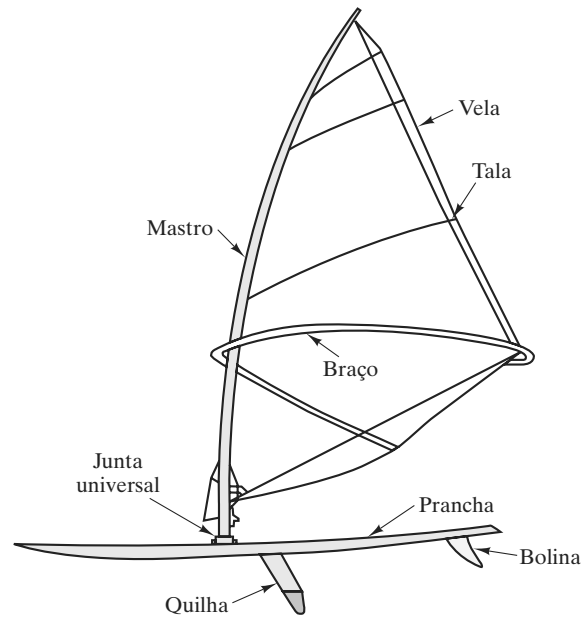



Figura 20.6 Componentes de um projeto de mastro de prancha de windsurfe. A rigidez do mastro controla a forma da vela, e o giro do mastro sobre uma junta universal controla a resposta da embarcação. (De M. F. Ashby, "Performance Indices", *ASM Handbook*, vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, 1997, p. 281–290.)

é caracterizada pelo número do International Mast Check System (IMCS), definido como

$$\text{Número IMCS} = \frac{L}{\delta} \tag{20.2}$$

com a deflexão, δ, produzida por um peso-padrão de 30 kg. O número IMCS varia entre 20 (para um mastro flexível) e 32 (para um rígido).

O limite sobre o raio externo do mastro, $r_{máx}$, pode ser indicado de uma maneira formal. O raio externo do mastro, r, deverá ser

$$r \leq r_{máx} \tag{20.3}$$

Para fins de leveza, o mastro é oco, e a massa, m, que é minimizada no projeto, é dada por

$$m = AL\rho \tag{20.4}$$

Tabela 20.3 Critérios de projeto para mastros de prancha de windsurfe[a]

Critério	Restrição	Base de restrição
Rigidez	Especificar	Características de navegação
Diâmetro externo	Limite	Reduzir influência no fluxo de ar
Massa	Minimizar	Estabilidade

[a] De M. F. Ashby, "Performance Indices", em *ASM Handbook*, vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, 1997, p. 281–290.

onde A é a área transversal do mastro oco, ρ é a densidade, e L é definido na Equação 20.2. Um mastro típico pesa entre 1,8 e 3,0 kg.

O projeto de mastro é uma aplicação específica de um tubo com parede fina, para o qual podemos definir um fator de forma, ϕ, como

$$\phi = \frac{r}{t} \quad (20.5)$$

onde t é a espessura da parede e r foi definido na Equação 20.3. Uma análise da mecânica do tubo com parede fina mostra que a massa está relacionada ao fator de forma e ao módulo elástico do material, E, e à densidade por

$$m = B\left(\frac{\rho}{[\phi E]^{1/2}}\right) \quad (20.6)$$

onde B é uma constante específica para as condições de carga do projeto e inclui a rigidez à curvatura. A Equação 20.6 indica que a massa pode ser minimizada maximizando-se um índice de desempenho, M, definido como

$$M = \frac{(\phi E)^{1/2}}{\rho} \quad (20.7)$$

A Tabela 20.4 resume os valores do fator de forma, ϕ, do índice de desempenho, M, e massa mínima, m, para um conjunto de possíveis candidatos a materiais de mastro para uma número de IMCS intermediário de 26 e um raio máximo de $r_{máx}$ = 20 mm. Os materiais ideais tendem a ser aqueles com maiores valores de M. Além disso, podemos modificar a Equação 20.7 de modo que

$$M = (1/\phi)(\phi E)^{1/2} / (1/\phi)\rho = (E/\phi)^{1/2} / (\rho/\phi) \quad (20.8)$$

Então, o termo E/ϕ pode ser dado por uma expressão logarítmica observando que

$$M^2(\rho/\phi)^2 = E/\phi \quad (20.9)$$

ou

$$\ln(E/\phi) = 2\ln(\rho/\phi) + 2 \ln M \quad (20.10)$$

A conseqüência prática da Equação 20.10 é que o comportamento de uma geometria de projeto específica (o tubo com parede fina) pode ser sobreposto ao mapa de propriedades de materiais da Figura 20.4 normalizado pelo fator de forma, ϕ, como mostra a Figura 20.7. Por exemplo, o local do polímero reforçado com fibra de carbono (CFRP) para o material bruto na Figura 20.4 corresponde a um fator de forma de ϕ = 1. Na Figura 20.7, essa posição está conectada à posição de tubos correspondente a E/ϕ e ρ/ϕ, onde ϕ = 14,3, conforme dado na Tabela 20.4.

Finalmente, devemos reconhecer que o projeto de mastros de prancha de windsurfe torna obscuro o limite entre arte e ciência. Por exemplo, o mastro normalmente é 'ajustado' variando-se a rigidez ao longo de seu comprimento, a fim de se ajustar ao peso do surfista e também ao tipo de navegação (*slalom*, corrida ou onda).

SUBSTITUIÇÃO DE METAIS POR UM POLÍMERO

A tendência cada vez maior de substituição de partes de metal por polímeros de engenharia foi enfatizada repetidamente nos capítulos 1 e 13. Um exemplo é dado na Figura 20.8, que mostra uma coroa de motocross (motocicleta de corrida) feita de um náilon reforçado por dispersão. O produto de náilon tornou-se bastante usado devido, em grande parte, à redução de quebras da corrente. As tensões de tração na corrente podem alcançar 65 MPa (9,4 ksi) ou mais (durante carga de impacto). O melhor desempenho está relacionado à combinação de alta resiliência e resistência a impacto.

A coroa é usinada a partir de um disco moldado por injeção, com 13,7 mm de espessura com um diâmetro que pode variar de 130 a 330 mm. Outras características atrativas incluem maiores resistências à corrosão e a ataques pela maioria dos solventes e lubrificantes, além da resistência ao desgaste. (O desgaste da corrente também é reduzido.) Uma coroa de náilon de 340 g substitui uma liga de alumínio de 450 g ou uma de aço de 900 g. O custo do produto de náilon é comparável ao do alumínio, mas é aproximadamente um terço mais barato do que o do aço.

Tabela 20.4 Resultados de projeto para materiais de mastro de prancha de windsurfe[a]

Material	Fator de forma ($\phi = r/t$)	Índice de desempenho M (GPa$^{1/2}$/[x 10^6 g/m^3])	Massa[b] m (kg)
Polímero reforçado com fibra de carbono (CFRP)	14,3	22,9	2,0
Madeira (abeto)	1,7	9,0	5,0
Alumínio	8,0	8,5	5,3
Polímero reforçado com fibra de vidro (GFRP)	4,3	6,2	7,3

[a] De M. F. Ashby, "Performance Indices", *ASM Handbook*, vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, 1997, p. 281–290.
[b] Para $r_{máx}$ = 20 mm e número International Mast Check System (IMCS) = 26.

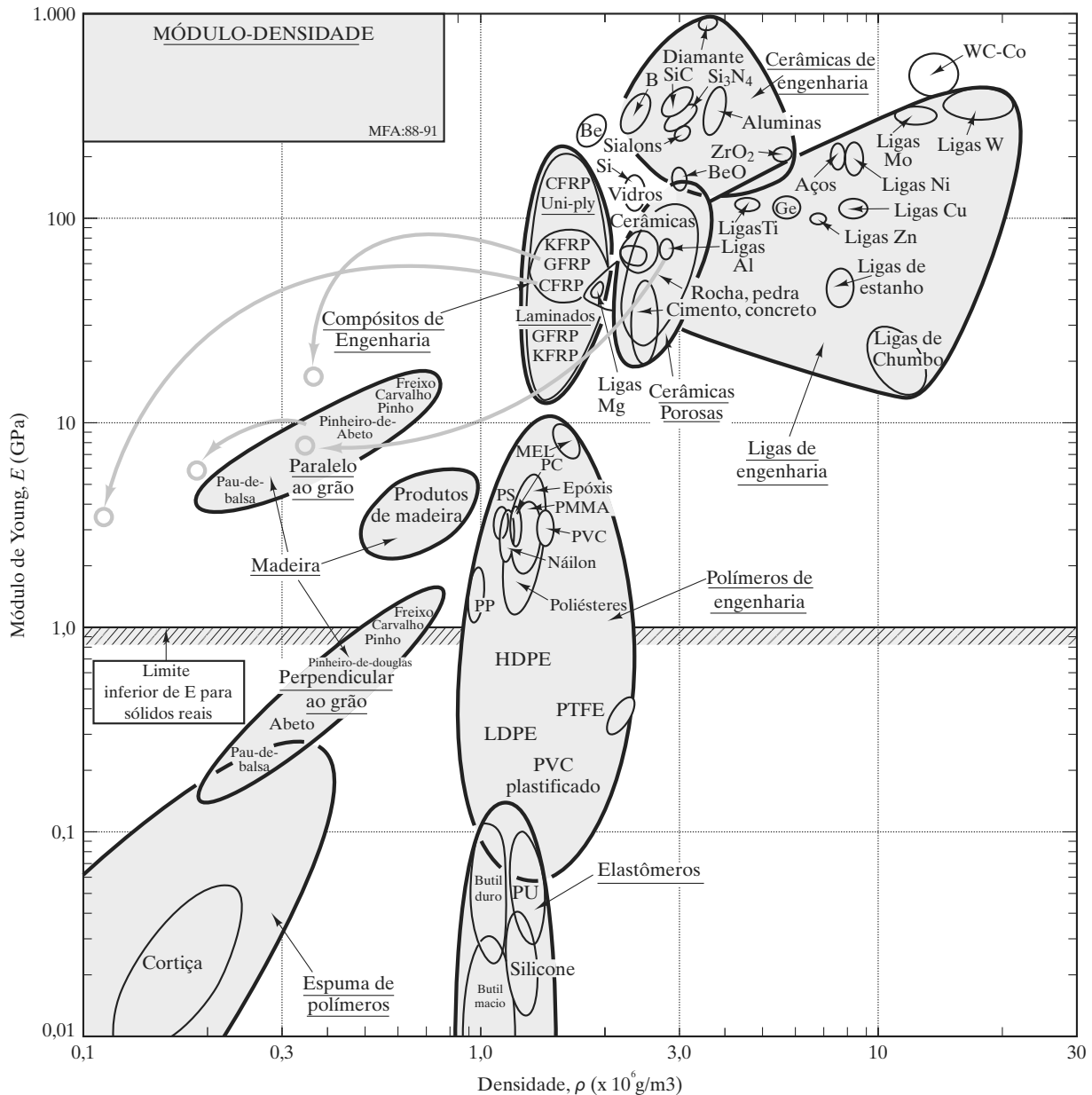



Figura 20.7 O comportamento dos materiais para mastro de pranchas de windsurfe na Tabela 20.4 são sobrepostos no gráfico de ln E contra ln ρ da Figura 20.4 normalizado pelo fator de forma, ϕ, de um tubo com parede fina. Por exemplo, o mastro CFRP com um fator de forma de ϕ = 14,3 aparece em uma posição de (E/14,3, ρ/14,3) em relação à posição (E, ρ) do material bruto para o qual ϕ = 1. (De M. F. Ashby, "Performance Indices", *ASM Handbook*, vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, 1997, p. 281–290.)

SUBSTITUIÇÃO DE METAIS POR COMPÓSITOS

Um exemplo importante da força motriz para a substituição de metais por compósitos de menor densidade é o setor de aeronaves comerciais. Os fabricantes desenvolveram peças de fibra de vidro para melhorar a dinâmica e diminuir o custo no início da década de 1970. Em meados da década de 1970, a 'crise do petróleo' levou a um aumento rápido nos custos de combustível, de 18% dos custos operacionais diretos para 60% em poucos anos. (Um quilograma-força de 'peso morto' em um jato comercial pode consumir 830 litros de combustível por ano.) Uma resposta inicial para a necessidade de substituição de materiais para economia de combustível foi o uso de mais de 1.100 kg de compósitos reforçados com Kevlar na aeronave de longo alcance Lockheed L–1011–500. O resultado foi uma economia em peso de 366 kg na estrutura exterior secundária. Substituições semelhantes foram feitas mais tarde em todos os modelos L-1011. Um excelente exemplo desse esforço é o projeto do Boeing 767. A Figura 20.9 ilustra esse caso. Uma fração significativa

Figura 20.8 Uma coroa feita de náilon reforçado por dispersão substituiu peças de alumínio e aço em muitos projetos para corridas de motocross. (Cortesia de Du Pont Company, Engineering Polymers Division.)

da superfície exterior consiste em compósitos avançados, principalmente com reforços de Kevlar e grafite. A economia de peso resultante usando compósitos avançados é de 570 kg.

ESTRUTURA TIPO COLMÉIA

A colméia criada pelas abelhas inspirou uma configuração estrutural bastante usada nos projetos de engenharia modernos. A **estrutura tipo colméia,** ilustrada na Figura 20.10, originou-se nos anos 40 para a construção de painéis em sanduíche na aeronave.

O núcleo hexagonal adesivamente ligado é ligado depois a lâminas de face para formar o painel em sanduíche. A estrutura tipo colméia é extremamente leve e apresenta altos níveis de rigidez e razões resistência–peso. Esse projeto de aeronave popular às vezes é conhecido como **compósito estrutural**, embora esteja fora da definição formal de *compósito* usada no Capítulo 14, que exigiu que os diferentes componentes do material estivessem distribuídos em uma escala microscópica.

As estruturas em sanduíche são projetadas para atender a uma faixa de critérios estruturais, conforme resumido na Figura 20.11. A eficácia do custo e a durabilidade em determinados ambientes de serviço são critérios adicionais.

Além dos painéis em sanduíche para aeronaves e aplicações arquitetônicas, essa estrutura é usada em diversos projetos de engenharia para absorção de energia, blindagem de radiofreqüência, difusão de luz e direcionamento de fluxos de ar. A colméia é manufaturada a partir de uma grande variedade de materiais. Os chineses criaram colméias em papel há cerca de 2.000 anos. O papel e outros materiais não-metálicos (incluindo grafite, polímero de aramida e fibra de vidro) ainda são usados. Materiais de núcleo metálico comuns são alumínio, aço resistente à corrosão, titânio e ligas de níquel.

MATERIAIS PARA SUBSTITUIÇÃO DE JUNTAS DE QUADRIL

Alguns dos desenvolvimentos mais incríveis nas aplicações de materiais avançados vieram do campo da medicina. Um dos mais bem-sucedidos foi a **prótese** artificial de quadril (um dispositivo para substituir uma parte que falta no corpo). A Figura 20.12 ilustra o procedimento cirúrgico envolvido na substituição de uma junta danificada ou doente por uma prótese. A Figura 20.13 mostra um exemplo típico, uma liga de cromo–cobalto (por exemplo, 50% p Co, 20% p Cr, 15% p W, 10% p Ni e 5% p de outros elementos) constituindo a haste principal e a esfera, com uma taça de polietileno de ultra-alto peso molecular (com

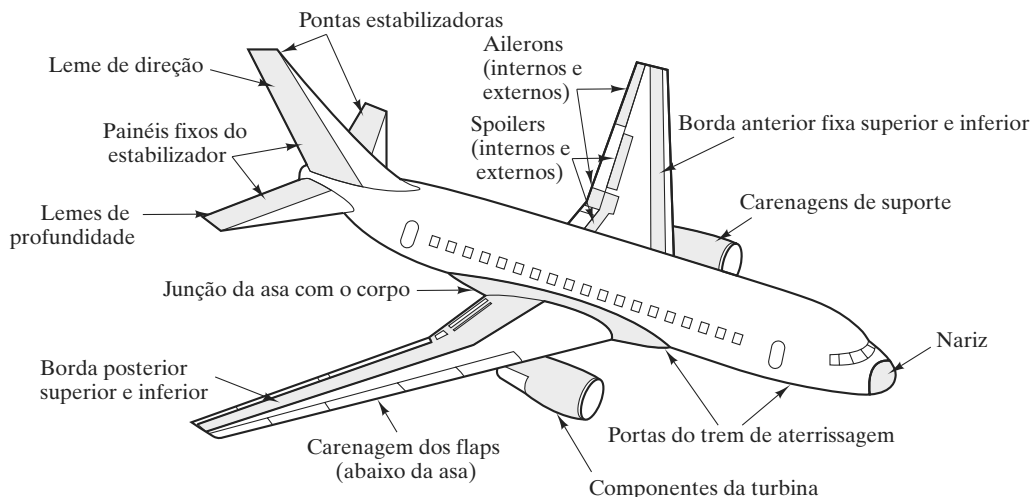



Figura 20.9 Esquema das aplicações estruturais de compósitos para a superfície exterior de uma aeronave Boeing 767. (Dados da Boeing Airplane Company.)

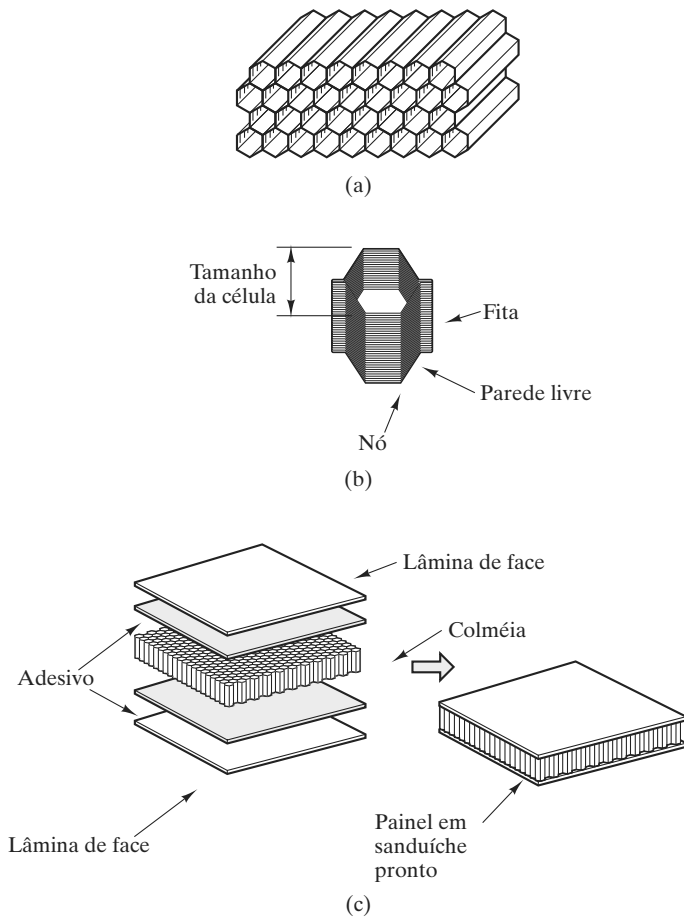



Figura 20.10 (a) A estrutura tipo colméia com célula hexagonal é composta de (b) células individuais compostas de camadas adesivas, que são (c) subseqüentemente ligadas às lâminas de face para formar o painel geral em sanduíche. (De J. Corden, "Honeycomb Structure", *Engineered Materials Handbook*, vol. 1, *Composites*, Ohio: ASM International, 1987, p. 721.)

um peso molecular de 1 a 4×10^6 uma) completando o sistema de esfera e taça acetabular. O termo substituição total de quadril (THR) refere-se à substituição simultânea da esfera e do acetábulo por materiais de engenharia. O cirurgião ortopédico remove o quadril degenerado e perfura uma cavidade no osso femoral para acomodar a haste. A haste é ancorada ao sistema esquelético com um cimento de polimetilmetacrilato (PMMA) ou pelo crescimento de osso sobre um revestimento superficial poroso ('fixação sem cimento'). A taça geralmente está ligada a um suporte de metal que, por sua vez, está ligado ao quadril por parafusos metálicos para osso. A liga de titânio Ti–6Al–4V (Tabela 6.1) geralmente é preferida para a haste em aplicações sem cimento. O módulo elástico do Ti–6-Al–4V ($1,10 \times 10^5$ MPa) é mais próximo do osso ($1,4 \times 10^4$ MPA) do que o do cromo–cobalto ($2,42 \times 10^5$ MPa) e, portanto, gera menos tensão no osso devido à divergência nos módulos. (Cromo–cobalto é preferido para implantes cimentados por um motivo semelhante. O módulo elástico menor do Ti–6Al–4V leva a uma carga excessiva no cimento da interface.)

A interface metal/polímero fornece uma superfície de contato de baixa fricção, e cada material (o metal e o polímero) tem boa resistência à degradação por fluidos altamente corrosivos do corpo. Os antigos projetos de junta artificial com fixação com cimento tinham um tempo de vida típico de cinco anos (limitados, principalmente, pelo afrouxamento mecânico), adequado para pacientes mais idosos, mas exigindo cirurgias de substituição dolorosas para os mais jovens. A fixação sem cimento pode estender o tempo de vida do implante por um fator de três. Mais de 200.000 cirurgias de THR são realizadas nos Estados Unidos a cada ano, com um número semelhante na Europa.

As ligas metálicas e os polímeros envolvidos na THR são exemplos de **biomateriais**, que podem ser definidos como materiais projetados para aplicações na biologia e na medicina. Biomateriais podem ser contrastados com o osso que surge naturalmente, que poderia ser um exemplo de **material biológico**. Esses dois novos termos são remanescentes dos materiais biomiméticos apresentados no Capítulo 12. Alguns desses materiais projetados que são produzidos por rotas de processamento em baixa temperatura na fase líquida são os principais candidatos a serem a próxima geração dos biomateriais.

Por aproximadamente três décadas, cerâmicas e vidros têm sido o foco de pesquisa substancial sobre suas potenciais aplicações como biomateriais. A carga compressiva sobre a esfera da THR torna uma cerâmica estrutural de alta densidade, como Al_2O_3, uma boa candidata para essa aplicação. Um recurso atraente dessa substituição seria o desgaste superficial tipicamente baixo das cerâmicas estruturais. De um modo semelhante, a taça da THR pode ser fabricada a partir do Al_2O_3. Assim como em muitas aplicações em potencial para as cerâmicas nos projetos de engenharia, a fragilidade inerente e a baixa resistência à fratura desses materiais têm limitado seu uso na THR.

Contudo, na década passada, uma aplicação biomédica importante foi encontrada para um sistema cerâmico. Descobriu-se um substituto da cerâmica para as superfícies porosas tradicionais dos projetos sem cimento, a saber, os revestimentos de hidroxiapatita. É irônico que um candidato tão óbvio quanto a hidroxiapatita só recentemente tenha entrado em cena como um biomaterial. A hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, é o conteúdo mineral principal do osso, e representa 43% de seu peso. Ela tem as vantagens fisico-químicas distintas de ser estável, inerte e biocompatível. A aplicação mais bem-sucedida da hidroxiapatita na biomedicina tem sido na forma de um fino revestimento em implantes protéticos, como mostra a Figura 20.14. Esses revestimentos têm sido

Figura 20.11 Critérios de projeto estrutural para painéis em sanduíche estrutural em forma de colméia. (De J. Corden, "Honeycomb Structure", *Engineered Materials Handbook*, vol. 1, *Composites*, Ohio: ASM International, 1987, p. 727.)

depositados por *plasma-spray* sobre ligas de Co–Cr e Ti–6Al–4V. O desempenho ideal tem sido obtido com revestimentos com espessuras da ordem de 25 a 30 μm. As resistências interfaciais entre o implante e o osso são de até cinco a sete vezes maiores do que as de amostras não revestidas. O desenvolvimento interfacial melhorado corresponde à mineralização do osso diretamente sobre a superfície da hidroxiapatita sem sinais de camadas de tecido fibroso intermediário. Diferentemente dos revestimentos porosos metálicos que eles substituem, esse substituto cerâmico não precisa ser poroso. A adesão do osso pode ocorrer diretamente sobre uma superfície de hidroxiapatita lisa. O sucesso substancial desse sistema de revestimento tem levado a seu uso freqüente em cirurgias de THR.

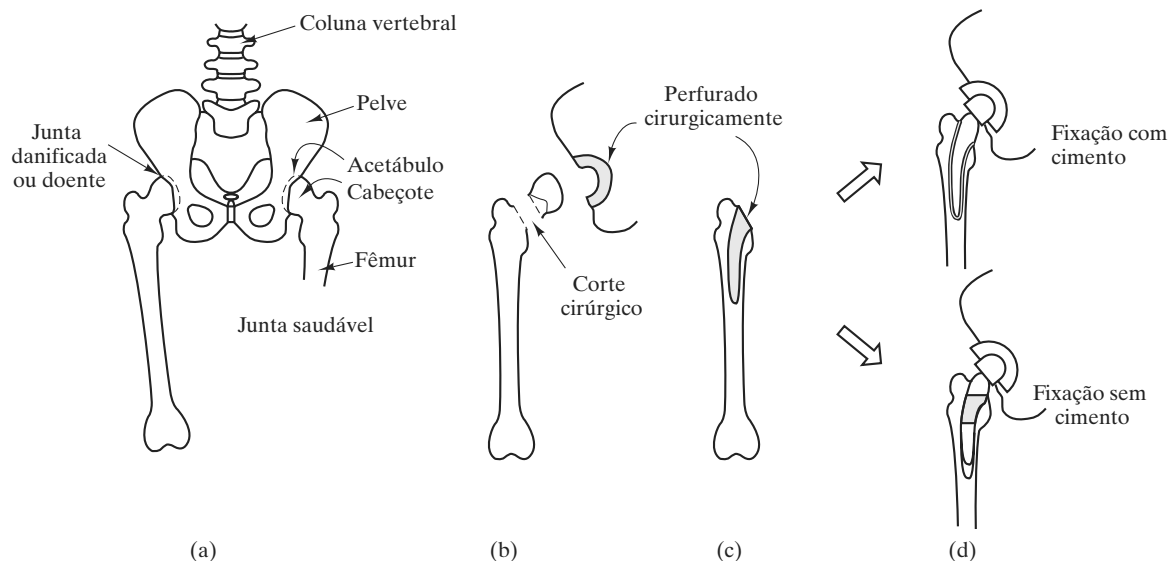



Figura 20.12 Esquema de uma cirurgia de substituição total de quadril (THR). Em geral, a haste de implante femoral é ancorada ao osso por uma fina camada (com espessura de poucos mm) de cimento de polimetilmetacrilato (PMMA) ou por um sistema sem cimento que envolve um ajuste por pressão da haste no fêmur. Na fixação típica sem cimento, o terço superior da haste recebe uma cobertura porosa de uma liga metálica sinterizada. O crescimento do osso na superfície porosa fornece uma ancoragem mecânica.

EXEMPLO DE PROBLEMA 20.2

Estime a economia de combustível anual devida à redução de peso fornecida pelos compósitos em uma frota de 50 aeronaves 767 de uma companhia aérea comercial.

SOLUÇÃO

Usando a informação da discussão do estudo de caso da Seção 20.2, temos

economia de combustível = (economia de peso/aeronave) × (combustível/ano) / (economia de peso) × 50 aeronaves

= (570 kg) × (830 l/ano)/kg × 50

= $23{,}7 \times 10^6$ l.

PROBLEMA PRÁTICO 20.2

A economia de combustível anual é calculada no Exemplo de Problema 20.2. Para esta companhia aérea comercial, estime a economia de combustível que teria sido obtida para uma frota de 50 aeronaves L-1011. (Veja o estudo de caso na Seção 20.2.)

20.3 Seleção de materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos — Estudos de caso

No Capítulo 15, vimos que os materiais em estado sólido são naturalmente classificados em uma de três categorias: condutor, isolante ou semicondutor. A seleção de condutor é constantemente determinada pela capacidade de conformação e custo, tanto quanto pelos valores específicos de condutividade. A seleção de um isolante também pode ser dominada por esses mesmos fatores. Um substrato cerâmico pode ser limitado por sua capacidade de se ligar a um condutor metálico, ou um isolamento polimérico para fio condutor pode ser escolhido devido a seu baixo custo. Em alguns casos, novos conceitos em projetos de engenharia podem possibilitar escolhas de materiais radicalmente novas (por exemplo, as fibras ópticas de vidro discutidas no Capítulo 16).

No Capítulo 17, descobrimos que o projeto e a seleção de materiais são combinados de uma maneira especialmente sinérgica na indústria de semiconduto-

Figura 20.13 Uma haste e uma esfera de cromo–cobalto, com uma taça de polietileno, formam um sistema de esfera e taça acetabular para uma junta de quadril artificial. (Cortesia da DePuy, uma Divisão de Boehringer Mannheim Corporation.)

res. Os engenheiros de materiais e engenheiros eletrônicos precisam trabalhar juntos de modo eficiente para garantir que o padrão complexo de regiões semicondutoras tipo *n* e tipo *p* em um chip forneça um microcircuito de melhor utilidade.

O esboço dos materiais magnéticos no Capítulo 18 foi um desdobramento quase cronológico das escolhas em expansão para o engenheiro de projeto. As ligas de ferro–silício substituíram em grande parte os aços carbono puros como ímãs moles, devido aos efeitos reduzidos do aquecimento por efeito Joule. Diversas ligas com grandes ciclos de histerese foram desenvolvidas como ímãs duros. A alta resistividade das cerâmicas torna materiais como as ferritas as escolhas apropriadas para aplicações em altas freqüências. Os desenvolvimentos na área de ímãs supercondutores prometem novas opções para aplicações em projetos de engenharia.

Assim como nos materiais estruturais, podemos obter uma avaliação mais completa do processo de seleção de materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos examinando alguns estudos de caso representativos. Veremos, com alguns detalhes, o uso de metais amorfos para distribuição de energia elétrica e, mais resumidamente, uma série de outros estudos de caso.

METAL AMORFO PARA DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Conforme observamos na Seção 18.4, o desenvolvimento de metais amorfos nas últimas décadas tem fornecido uma nova escolha atraente para núcleos de transformador. Uma chave para a competitividade dos metais amorfos é a ausência de contornos de grão, que permite um movimento mais fácil das paredes de domínio. A alta resistividade (que suprime correntes parasitas) e a ausência de anisotropia do cristal também contribuem para a mobilidade das paredes de domínio. Os 'vidros' ferrosos estão entre os mais facilmente magnetizados de todos os materiais ferromagnéticos. A Figura 20.15 ilustra uma aplicação em núcleo de transformador que usa uma liga de ferro amorfa. Como vimos na Tabela 18.2, essas ligas ferrosas apresentam perdas no núcleo especialmente baixas. Como os custos de fabricação para as fitas e fios amorfos foram reduzidos, a economia de energia devida às baixas perdas no núcleo levou a aplicações comerciais. Núcleos de Fe–B–Si têm sido usados comercialmente desde 1982, fornecendo energia elétrica a casas e instalações industriais. A substituição do aço silício com grãos orientados por metais amorfos nos núcleos de transformador reduziu as perdas no núcleo em 75%.

Dado o grande número de unidades em uso e a magnetização e desmagnetização contínuas dos núcleos nas freqüências da rede elétrica, os transformadores são responsáveis pela maior parte das perdas de energia nos sistemas de distribuição de energia elétrica. Estima-se que mais de 50×10^9 kW·h de energia elétrica sejam dissipados anualmente nos Estados Unidos na forma de perdas no núcleo. A um custo de geração médio de US\$ 0,035/kW·h, essas perdas no núcleo têm um valor de mais de US\$ 1,5 bilhão.

Desde 1982, bem mais de um milhão de transformadores de distribuição com metal amorfo foram instalados no mundo inteiro, fornecendo uma melhoria substancial na eficiência da distribuição de energia elétrica. Contudo, o uso de metais amorfos baseados em Fe no lugar do aço silício com grãos orientados não deixa de ter desafios de projeto. O metal amorfo costuma ser mais fino, mais duro e mais frágil que o aço silício. As instalações com transformadores com metal amorfo devem ser compatíveis com os sistemas existentes de

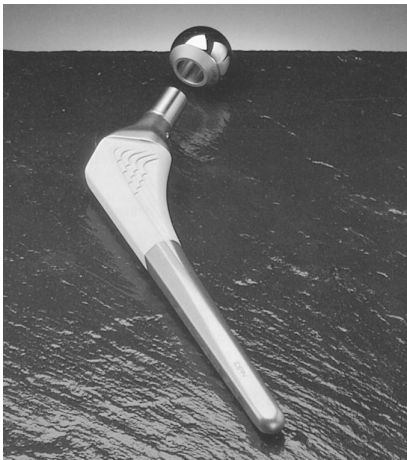



Figura 20.14 A haste de quadril Omnifit® HA consiste de um revestimento de hidroxiapatita sobre uma prótese de substituição de quadril com a finalidade de melhorar a adesão entre a prótese e o osso. A hidroxiapatita é a fase mineral predominante no osso natural. (Cortesia da Osteonics, Allendale, NJ.)

Figura 20.15 Enrolamento de núcleo de transformador usando fio de liga de ferro amorfa. (Cortesia da Allied-Signal, Inc.)

distribuição de energia elétrica e sobreviver a 30 anos de serviço contínuo. Esses requisitos fundamentais afetaram o processo de manufatura de transformadores e exigiram testes laboratoriais e de campo para garantir que a potencial economia de energia fosse fornecida de modo confiável a um custo prático.

Uma observação inicial das composições das ligas que poderiam, em taxas de resfriamento razoáveis, formar estruturas amorfas foi de que elas tendiam a envolver um elemento metálico ligado a um metalóide. Além do mais, esses sistemas tendem a formar um 'eutético profundo' em uma composição de aproximadamente 20% at do metalóide, onde 'eutético profundo' é definido como uma temperatura eutética baixa em comparação com os pontos de fusão do metal e do metalóide puros. O exemplo clássico foi de uma liga de $Au_{80}Si_{20}$, que tem uma temperatura eutética de 363 ºC, ao contrário dos pontos de fusão do Au e do Si de 1.064 ºC e 1.414 ºC, respectivamente. Com efeito, em uma temperatura relativamente baixa, essas composições eutéticas fornecem um metal líquido, que pode ser facilmente 'congelado' no estado amorfo. A associação de metais amorfos com solidificação rápida e composições eutéticas continua a ser a base do projeto de ligas. Observe que os núcleos de transformadores comerciais de metal amorfo geralmente têm 80% at Fe, com o restante sendo, principalmente, metalóides como B, P e C.

Uma liga amorfa de $Fe_{80}P_{13}C_7$ foi produzida em laboratório no final da década de 1960 e o primeiro produto comercial, $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, conhecido como METGLAS* 2826, se tornou disponível no início da década seguinte. Embora as propriedades desse primeiro produto fossem otimizadas pelo recozimento, a baixa indução de saturação e a baixa temperatura crítica (acima da qual ele deixa de ser magnético) limitaram seu uso a aplicações de baixas potências e altas freqüências. O desenvolvimento de ligas amorfas para distribuição de energia elétrica, desde então, focalizou principalmente as ligas baseadas em Fe. A Tabela 20.5 representa famílias distintas de ligas ferrosas amorfas em comparação com o aço silício com grãos orientados. A liga $Fe_{80}P_{13}C_7$ proporciona o menor custo de matéria-prima pelo uso de P e C. As ligas $Fe_{80}B_{20}$ e $Fe_{86}B_8C_6$ fornecem maior indução de saturação, pela substituição de P e C por B e usando um conteúdo mais alto de Fe. A liga $Fe_{80}B_{11}Si_9$ apresenta a melhor estabilidade térmica (temperatura crítica mais alta). A estabilidade térmica provou ser uma consideração de projeto importante na comercialização de ligas amorfas para distribuição de energia elétrica. A preocupação principal com relação a isso é a cristalização da liga durante o processamento ou uso, levando a um desempenho reduzido. Como resultado, $Fe_{80}B_{11}Si_9$ é a liga amorfa mais usada em aplicações de energia. Embora sua indução de saturação seja apenas 80% daquela do aço com grãos orientados, a liga amorfa gera apenas 30% de perda no núcleo.

O processamento de ligas amorfas também forneceu diversos desafios à engenharia. Para conseguir as taxas de resfriamento de 10^5 ºC/s necessárias para formar essas ligas pela solidificação rápida, pelo menos uma dimensão precisa ser pequena. A demonstração original em laboratório da viabilidade envolveu o resfriamento de gotas sobre uma placa de cobre. O desenvolvimento subseqüente levou ao uso da técnica *chill block melt spinning* (CBMS), disponível desde a década de 1870 para a produção de fios de solda, em que um fluxo contínuo da liga fundida é projetado contra a superfície externa de um tambor rotativo. Os refinamentos desse método levaram à produção do primeiro produto comercial (a liga $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$) em uma fita contínua com 50 μm de espessura e 1,7 mm de largura. Além disso, refinamentos dessa tecnologia de processamento só podiam produzir fitas de até 5 mm de largura. A produção de núcleos de transformador foi significativamente melhorada pela disponibilidade de chapas largas da liga, em vez da fita estreita. Essas chapas foram possíveis com o desenvolvimento do processo de moldagem em fluxo planar, no qual

Tabela 20.5 Características do aço elétrico tradicional e metais amorfos baseados em Fe[a]

Material	Indução de saturação B_s (Wb/m^2)	Temperatura crítica T_c (K)	Força coerciva H_c (A/m)	Perda no núcleo a 60 Hz, 1,4 Wb/m^2 *CL* (W/kg)
Fe –3,2% Si com grãos orientados	2,01	1.019	24	0,7
Liga amorfa $Fe_{80}P_{13}C_7$	1,40	587	5	—
Liga amorfa $Fe_{80}P_{20}$	1,60	647	3	0,3
Liga amorfa $Fe_{86}P_8C_6$	1,75	<600	4	0,4 (est.)
Liga amorfa $Fe_{80}P_{11}Si_9$	1,59	665	2	0,2

[a] De N. DeCristofaro, "Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications", *MRS Bulletin*, *23*, 50 (1998).

* METGLAS é uma marca comercial registrada.

a liga fundida é forçada a passar por um bocal com uma fenda próxima (≈ 0,5 mm) da superfície de um substrato em movimento. O produto fundido é, então, restringido entre o bocal e o substrato, produzindo uma seção transversal retangular estável. A técnica de moldagem em fluxo planar produzia chapas de metal amorfo de até 300 mm de largura, com larguras de 210 mm que estavam disponíveis comercialmente.

Os últimos 25 anos do século XX viram grandes mudanças no setor global de energia elétrica. Após o embargo do petróleo em 1973, as companhias elétricas desenvolveram um interesse justificável por transformadores com maior eficiência, mesmo quando o fornecimento e os preços de energia se estabilizaram na década de 1980. Nos Estados Unidos, o Electric Power Research Institute (EPRI) voltou sua atenção para transformadores de distribuição, normalmente montados em postes de luz ou blocos de concreto (Figura 20.16). Os transformadores de distribuição reduzem as tensões na faixa de 5–14 kV, usada na transmissão local, para a faixa de 120–240 V, usada em residências e empresas. Dada a geometria mais fina e o comportamento mecânico mais frágil das ligas amorfas, o projeto específico do núcleo do transformador foi modificado um pouco em comparação com o tradicional de aço silício com grãos orientados. Para simular a geometria da chapa de aço silício, finas chapas amorfas são 'pré-enroladas' em pacotes com múltiplas camadas. O pacote grosso resultante torna o manuseio e a instalação do núcleo muito mais práticos.

Forças políticas e econômicas globais estão motivando companhias de energia elétrica a reduzir os custos e melhorar os serviços. Contudo, essas mudanças precisam ser equilibradas com importantes questões ambientais. A Terceira Conferência das Partes da Convenção do Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, realizada em Kioto, Japão, em dezembro de 1997, adotou um acordo conhecido como Protocolo de Kioto para reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa em 5% a partir dos níveis de 1990. A Tabela 20.6 indica os benefícios em potencial com relação a isso, associados aos transformadores de distribuição com metal amorfo. Observe que, apenas nos Estados Unidos, uma energia equivalente a 70 milhões de barris de petróleo poderia ser poupada com redução nos gases CO_2, NO_x e SO_2.

Tabela 20.6 Impacto ambiental dos transformadores de metal amorfo[a]

Benefício	País ou continente				
	EUA	Europa	Japão	China	Índia
Economia de energia(10^9 kW·h)	40	25	11	9	2
Petróleo (10^6 barris)	70	45	20	15	4
CO_2 (10^9 kg)	32	18	9	11	3
NO_x (10^6 kg)	100	63	27	82	20
SO_2 (10^6 kg)	240	150	68	190	47

[a] De N. DeCristofaro, "Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications", *MRS Bulletin*, *23*, 50 (1998).

Os transformadores de metal amorfo normalmente são mais caros do que os modelos com aço silício. Contudo, as unidades de metal amorfo podem ser mais econômicas em muitos sistemas de energia elétrica. Os engenheiros de serviço normalmente usam um método de 'avaliação de perdas', que inclui fatores econômicos como os padrões de carga do transformador, custo da energia, inflação e taxas de juros. Seu objetivo é combinar o custo inicial do transformador com o custo de operação, criando, assim, um custo de propriedade total (TOC), definido por

$$TOC = BP + (F_{CL} \times CL) + (F_{LL} \times LL) \quad (20.11)$$

onde BP é o preço de oferta, F_{CL} é o fator de perda do núcleo, CL é a perda no núcleo, F_{LL} é o fator de perda da carga, e LL é a perda de carga (definida como a perda de energia pelo sistema que não seja no núcleo do transformador). A Tabela 20.7 mostra que, para esse caso, o transformador de metal amorfo custa 15% mais do que seu correspondente tradicional, mas fornece uma redução geral de 3% no TOC.

SUBSTITUIÇÃO DE UM POLÍMERO TERMOFIXO POR UM TERMOPLÁSTICO

Embora o aparecimento de polímeros projetados tenha sido discutido principalmente como um desafio aos metais estruturais tradicionais, um dos dielétricos tradicionais predominantes é o grupo dos fenólicos

Figura 20.16 Transformador de distribuição com metal amorfo montado em um poste. (Cortesia da Metglas.)

Tabela 20.7 Comparação econômica do transformador tradicional de aço elétrico e transformadores de metal amorfo baseado em Fe

Transformador de distribuição em 60 Hz, 500 kW (15 kV/480–277 V)	Núcleo de metal amorfo	Núcleo de aço silício com grãos orientados
1. Perda do núcleo (W)	230	610
2. Fator de perda do núcleo ($/W)	$5,50	$5,50
3. Perda de carga (W)	3.192	3.153
4. Fator de perda de carga ($/W)	$1,50	$1,50
5. Eficiência (%)	99,6	99,4
6. Preço da oferta	$11.500	$10.000
7. Valor de perda do núcleo (1 × 2)	$1.265	$3.355
8. Valor de perda da carga (3 × 4)	$4.788	$4.730
9. Custo total de propriedade (6 + 7 + 8)	$17.558	$18.085

[a] De N. DeCristofaro, "Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications", *MRS Bulletin*, *23*, 50 (1998).

termofixos, como o fenol-formaldeído (veja a Tabela 13.2). Desde a introdução desses fenólicos em 1905, eles têm sido o principal material escolhido para invólucros, blocos de terminais, conectores e inúmeras outras peças dielétricas exigidas pela indústria eletrônica. No entanto, certos termoplásticos têm sido desenvolvidos com propriedades suficientemente competitivas para fornecer uma opção ao projetista. A Figura 20.17 ilustra uma aplicação do poli(tereftalato de etileno) (PET), um termoplástico de poliéster (veja a Tabela 13.1). Essa bobina, tradicionalmente, teria sido fabricada a partir de um fenólico termofixo. O termoplástico de poliéster fornece propriedades comparáveis ao termofixo (por exemplo, resistência à formação de arcos em altas tensões e ignição por fio quente, capacidade de suportar o aquecimento durante a solda e resistência para suportar a tensão imposta pelo enrolamento do fio na bobina). A preferência pelo termoplástico, nesse caso, é em grande parte econômica. Embora o polímero fenólico tenha um preço unitário inferior ao do poliéster, este permite uma economia substancial nos custos de fabricação, devido à maior flexibilidade do processamento do termoplástico (lembre-se das discussões na Seção 13.4).

SOLDA DE LIGA METÁLICA PARA TECNOLOGIA FLIP-CHIP

Na Seção 17.6, fomos apresentados a algumas tecnologias comuns de estado sólido, incluindo o uso de ligações com fios para conectar o dispositivo

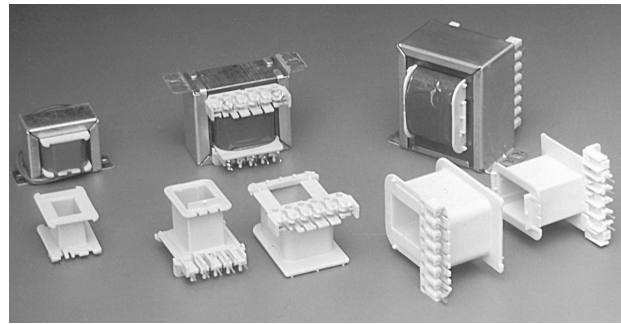



Figura 20.17 Pequenos suportes para bobinas de transformador moldados a partir de um termoplástico de poliéster são mostradas em primeiro plano. Transformadores enrolados, totalmente montados, aparecem em segundo plano. (Cortesia da Du Pont Company, Engineering Polymers Division.)

ao mundo exterior. Uma técnica alternativa que usa esferas de solda de Pb–Sn permite um número maior de terminais de saída no invólucro do dispositivo. Na conexão com fio, os pinos de conexão estão localizados ao longo da borda do chip. Na tecnologia 'flip-chip', esferas de solda são colocadas em um conjunto na face do chip, permitindo mais de 100 pinos de interconexão. A Figura 20.18 ilustra como a solda é fundida em uma esfera (com aproximadamente 125 μm de diâmetro) em um espaço na metalização de alumínio. O chip é, então, virado e unido a um substrato de cerâmica metalizado com um padrão correspondente de terminais de E/S.

A conexão com fio envolve mecanismos de junção em estado sólido. A tecnologia de esfera de solda, por outro lado, envolve a fusão da liga. (Lembre-se de que a temperatura eutética para o sistema Pb–Sn é de 183 °C.) A conexão com solda é feita com um terminal de Cu que, naturalmente, tem um ponto de fusão muito mais alto. Uma barreira de vidro limita o fluxo da solda líquida.

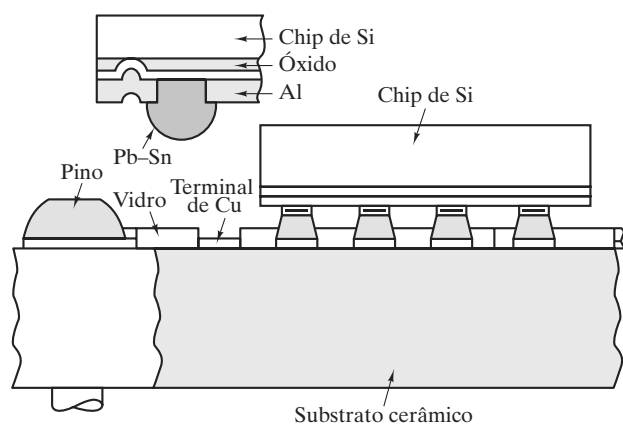



Figura 20.18 Esquema de uma solda *flip-chip* a um substrato de cerâmica. A visão ampliada mostra a solda Pb–Sn antes da junção. (De J. W. Mayer e S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*, Nova York: Macmillan Publishing Company, 1990.)

Tabela 20.8 Compostos e comprimentos de onda comuns do LED[a]

Composto	Comprimento de onda (nm)	Cor
GaP	565	Verde
GaAsP	590	Amarelo
GaAsP	632	Laranja
GaAsP	649	Vermelho
GaAlAs	850	Infravermelho próximo
GaAs	940	Infravermelho próximo
InGaAs	1.060	Infravermelho próximo
InGaAsP	1.300	Infravermelho próximo
InGaAsP	1.550	Infravermelho próximo

[a] De R. C. Dorf, *Engineering Handbook*, Flórida: CRC Press, 1993, p. 751.

Figura 20.19 Esquema da estrutura de bandas de energia para um diodo emissor de luz (LED). (De R. C. Dorf, *Electrical Engineering Handbook*, Flórida: CRC Press, 1993, p. 750.)

A dissipação de calor na configuração flip-chip acontece através das junções de solda com o substrato, ao contrário do caso de um chip totalmente ligado ao substrato. A quantidade de dissipação de calor depende do número e do tamanho das junções de solda.

DIODO EMISSOR DE LUZ

Na Seção 16.2, fomos apresentados a uma série de mecanismos de luminescência, definidos como a emissão de luz que acompanha diversas formas de absorção de energia. A eletroluminescência era o termo usado para a emissão de luz induzida por elétrons. Uma forma importante de eletroluminescência acontece quando um potencial direto é aplicado através da junção *p–n*, introduzida na Seção 17.6. Dentro de uma região de recombinação perto da junção, os elétrons e buracos podem aniquilar um ao outro e emitir fótons de luz visível. O comprimento de onda emitido foi dado pela Equação 16.8:

$$\lambda = hc/E_g \quad (16.8)$$

A energia E_g e o comprimento de onda correspondente emitido são funções da composição do semicondutor, com uma variedade de exemplos comuns dados na Tabela 20.8. Como uma questão prática, a transição de elétrons acontece de um intervalo pequeno de energias no extremo inferior da banda de condução para um intervalo pequeno de energias na

Figura 20.20 Esquema de LEDs (a) emissores de superfície e (b) emissores de borda. (De R. C. Dorf, *Electrical Engineering Handbook*, Flórida: CRC Press, 1993, p. 750.)

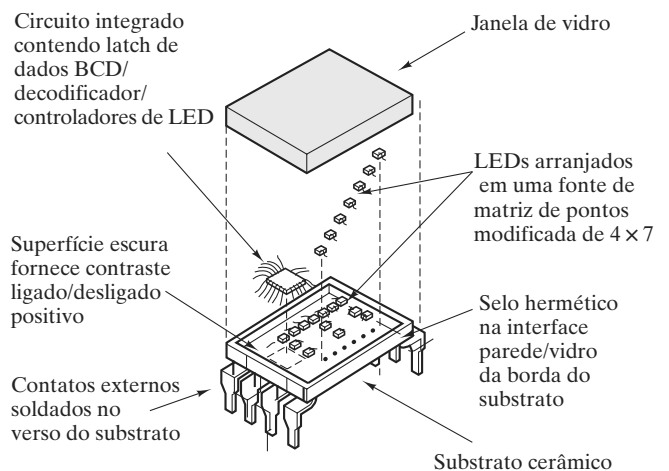



Figura 20.21 Esquema de um mostrador digital que emprega um conjunto de LEDs. (De S. Gage e outros, *Optoelectronics/Fiber-Optics Applications Manual*, 2. ed., Nova York: Hewlett-Packard/McGraw-Hill, 1981.)

extremidade superior da banda de valência (Figura 20.19). O intervalo resultante de valores para E_g pode produzir uma **largura espectral** de luz da ordem de alguns nm. A Figura 20.20 mostra configurações para emissão na superfície e nas bordas desses **diodos emissores de luz** (LEDs). A construção do conhecido mostrador digital baseado em LEDs é ilustrada na Figura 20.21. Muitos dos lasers apresentados na Seção 16.3 fornecem as ondas portadoras para a maioria das redes de fibra óptica e, na verdade, são exemplos importantes de LEDs.

POLÍMERO COMO CONDUTOR ELÉTRICO

Nos capítulos 13 e 15, e anteriormente nesta seção, vimos o papel convencional dos polímeros como isolantes elétricos. Entretanto, a descoberta no final da década de 1970 de que o poliacetileno dopado tinha uma condutividade relativamente alta abriu a possibilidade de um papel radicalmente diferente para os polímeros nas aplicações elétricas. Nas duas décadas seguintes, os condutores poliméricos passaram de curiosidades científicas para aplicações em dispositivos eletrônicos.

Uma característica fundamental dos **polímeros eletrônicos** é a cadeia carbônica, formada por ligações simples e duplas alternadas. Os elétrons 'extras' associados às ligações duplas podem, então, se mover pela cadeia polimérica de modo relativamente fácil. A pequena separação entre as bandas de energia correspondente pode levar a níveis de condução de semicondutor e até mesmo ao comportamento metálico (Figura 20.22). O termo *metais sintéticos* passou a ser usado para esse último caso.

Por vários anos após sua descoberta, os polímeros eletrônicos apresentaram um desafio especial devido à sua instabilidade no ar. Desde então, houve um progresso significativo, e esses materiais agora podem ser processados sob uma ampla faixa de ambientes, incluindo solventes orgânicos e inorgânicos e meios aquosos. Alguns polímeros eletrônicos são até mesmo processáveis por fusão.

A pesquisa intensa nesses materiais ajudou a especificar os mecanismos de condução e identificar as aplicações iniciais. Polímeros semicondutores podem ser usados como dispositivos emissores de luz. Diversas aplicações são dependentes da capacidade do polímero de alterar as propriedades ópticas e de transporte de carga pela exposição a vários ambientes. Alguns exemplos incluem sistemas de liberação de medicamentos, células de conversão fotovoltaica e revestimentos anticorrosivos para ligas metálicas ferrosas. Outras aplicações incluem meio de separação de gases e revestimentos antiestáticos para filme fotográfico.

EXEMPLO DE PROBLEMA 20.3

Com os dados a seguir, indique a vantagem econômica de um poliéster termoplástico (custo unitário de US$ 4,30/kg) em relação a um termofixo fenólico (US$ 1,21/kg). Cada peça fabricada tem massa de

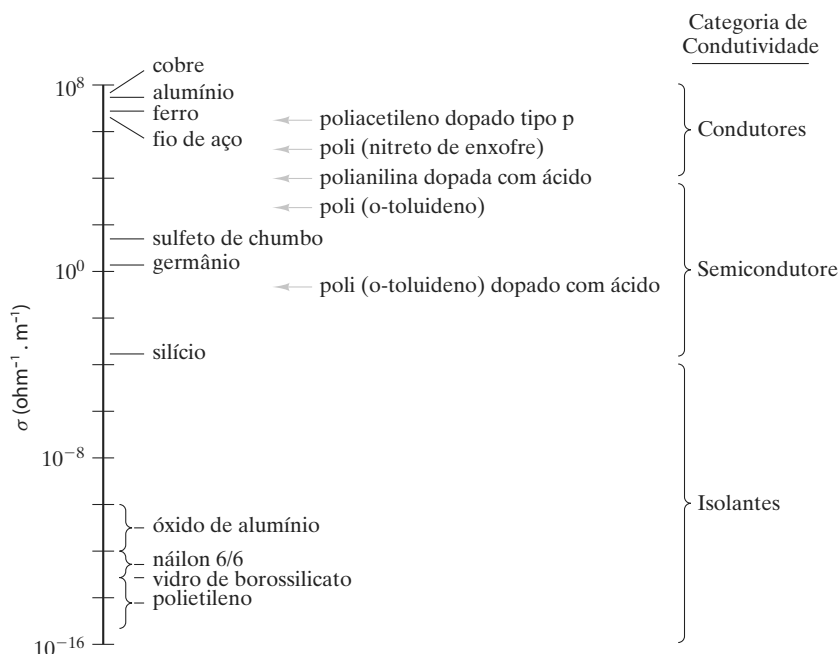



Figura 20.22 Gráfico da condutividade elétrica de vários polímeros eletrônicos, que desafiam as classificações convencionais dadas na Figura 15.28. [De A. J. Epstein, *MRS Bulletin*, *22*, 19 (1997).]

2,9 g. (Suponha que os custos de usinagem sejam os mesmos para os dois materiais e que a mão-de-obra do operador tenha um custo de US$ 10/hora.)

	Fenólico	**Poliéster**
Taxa de rendimento da fabricação	70%	95%
Tempo do ciclo de fabricação/máquina	35 s	20 s
Número de peças conformadas/ciclo	4	4
Número de máquinas operadas por um operador	1	5

SOLUÇÃO

Primeiro, os custos unitários verdadeiros dos materiais (corrigindo pelo rendimento) seriam

$$\text{fenólico: } \frac{\text{US\\$ } 1{,}21/\text{kg}}{0{,}70} = \\$\ 1{,}73/\text{kg}$$

e

$$\text{poliéster: } \frac{\text{US\\$ } 4{,}30/\text{kg}}{0{,}95} = \\$\ 4{,}53/\text{kg}$$

Então, o custo líquido dos materiais por peça é

fenólico: US$ 1,73/kg × 2,9 g/peça × 1 kg/1.000 g

= US$ 0,005/peça

= 0,5 centavos/peça

e

poliéster: US$ 4,53/kg × 2,9 g/peça × 1kg/1.000 g

= US$ 0,013/peça

= 1,3 centavos/peça.

(A taxa de rendimento maior para o poliéster não pode, por si só, superar o maior custo inerente do material.)

Contudo, os custos líquidos de mão-de-obra são

fenólico:

$$\frac{\\$10/\text{hora}}{\text{operador}} \times 1 \text{ operador} \times \frac{35 \text{ s/ciclo}}{4 \text{ peças/ciclo}} \times \frac{1 \text{ hora}}{3.600 \text{ s}}$$

= 0,024/peça

= 2,4 centavos/peça

e

poliéster:

$$\frac{\\$10/\text{hora}}{\text{operador}} \times \frac{1}{5} \text{ operador} \times \frac{20 \text{ s/ciclo}}{4 \text{ peças/ciclo}} \times \frac{1 \text{ hora}}{3.600 \text{ s}}$$

= US$ 0,003/peça

= 0,3 centavos/peça.

O custo total (materiais + mão-de-obra) é então

fenólico: (0,5 centavos + 2,4 centavos)/peça

= 2,9 centavos/peça

e

poliéster: (1,3 centavos + 0,3 centavos)/peça

= 1,6 centavos/peça.

Os custos de mão-de-obra bastante reduzidos deram uma vantagem econômica líquida ao poliéster.

PROBLEMA PRÁTICO 20.3

Calculamos a economia de custo devido ao processamento mais econômico de um termoplástico no Exemplo de Problema 20.3. O maior fator isolado é a capacidade de um único operador trabalhar com diversas máquinas de fabricação para os termoplásticos. Por qual fator esse parâmetro de 'operador de máquina' precisa ser aumentado para os termofixos para que os dois materiais sejam exatamente iguais em preço?

20.4 Materiais e nosso ambiente

No Capítulo 19, vimos de perto as diversas maneiras como a aplicação dos materiais de engenharia podem ser limitados pela reação com seu ambiente. Como engenheiros, somos cada vez mais responsáveis por garantir que, por sua vez, os materiais da engenharia não afetem adversamente o ambiente em que todos nós temos de viver. A reciclagem é um modo eficaz de limitar o impacto dos materiais sobre o meio ambiente.

ASPECTOS AMBIENTAIS DO PROJETO

Na Seção 20.3, examinamos com alguns detalhes um estudo de caso em que o aço silício convencional foi substituído por metais amorfos em núcleos de transformador. Vimos que as razões para essa substituição de materiais são econômicas e ambientais. A redução de perdas no núcleo para os metais amorfos levou a reduções substanciais nos custos da energia e nas emissões de poluição.

A política pública cada vez mais exige menos emissões de poluentes, e não importa se essa redução está relacionada a benefícios econômicos para a indústria. Nos Estados Unidos, a Environmental Protection Agency (EPA) possui diversas regulamentações com relação ao desempenho no meio ambiente. As principais legislações das três últimas décadas estão resumidas na Tabela 20.9. A imposição dessas regulamentações pela EPA está sob o código criminal

da lei. Também existem regulamentações semelhantes no âmbito estadual. Os incentivos para obediência à regulamentação ambiental são grandes o suficiente para que estratégias sistemáticas tenham evoluído a fim de garantir que o processo de projetos da engenharia incorpore a conformidade com a regulamentação. Especificamente, **projetos para o ambiente** (DFE – design for the environment) incluem a execução de uma **avaliação do ciclo de vida** (LCA – life-cycle assessment), uma avaliação do 'início ao fim' dos impactos ambientais e de energia para o projeto de determinado produto. Uma **avaliação do impacto ambiental** (AIA – environmental impact assessment) é relacionada à LCA e está ilustrada na Figura 20.23. A AIA serve para estruturar um estudo do impacto das emissões, para que os problemas em potencial sejam identificados. Claramente, as regulamentações ambientais levaram a um vocabulário totalmente novo. Algumas pessoas têm rotulado esse exercício geral de projetos ambientalmente sensíveis simplesmente como **engenharia verde**.

O National Emission Standard for Hazardous Air Pollutants (NESHAPS) representa desafios específicos para engenheiros de materiais. Essa é a seção 112 sob a seção 40 do Clean Air Act (veja a Tabela 20.9). O NESHAPS regula as emissões das substâncias químicas listadas na Tabela 20.10, sendo que diversas combinações podem ser subprodutos de muitas das tecnologias comuns de processamento de materiais, esboçadas anteriormente neste livro.

Partículas transportadas pelo ar, conhecidas como **aerossóis** atmosféricos, são um foco cada vez maior de reguladores ambientais. O potencial fatal desse tipo de poluição já é bem conhecido há algum tempo. Um episódio especialmente infame aconteceu em Londres, em 1952, quando milhares de crianças e idosos morreram em conseqüência de altos níveis de fuligem e dióxido de enxofre. Desde o Clean Air Act de 1970, a EPA limitou os níveis de partículas atmosféricas. Originalmente, as regras abrangiam partículas com diâmetros de até 50 μm. Mas estudos de saúde mostraram que essas partículas comuns tendem a

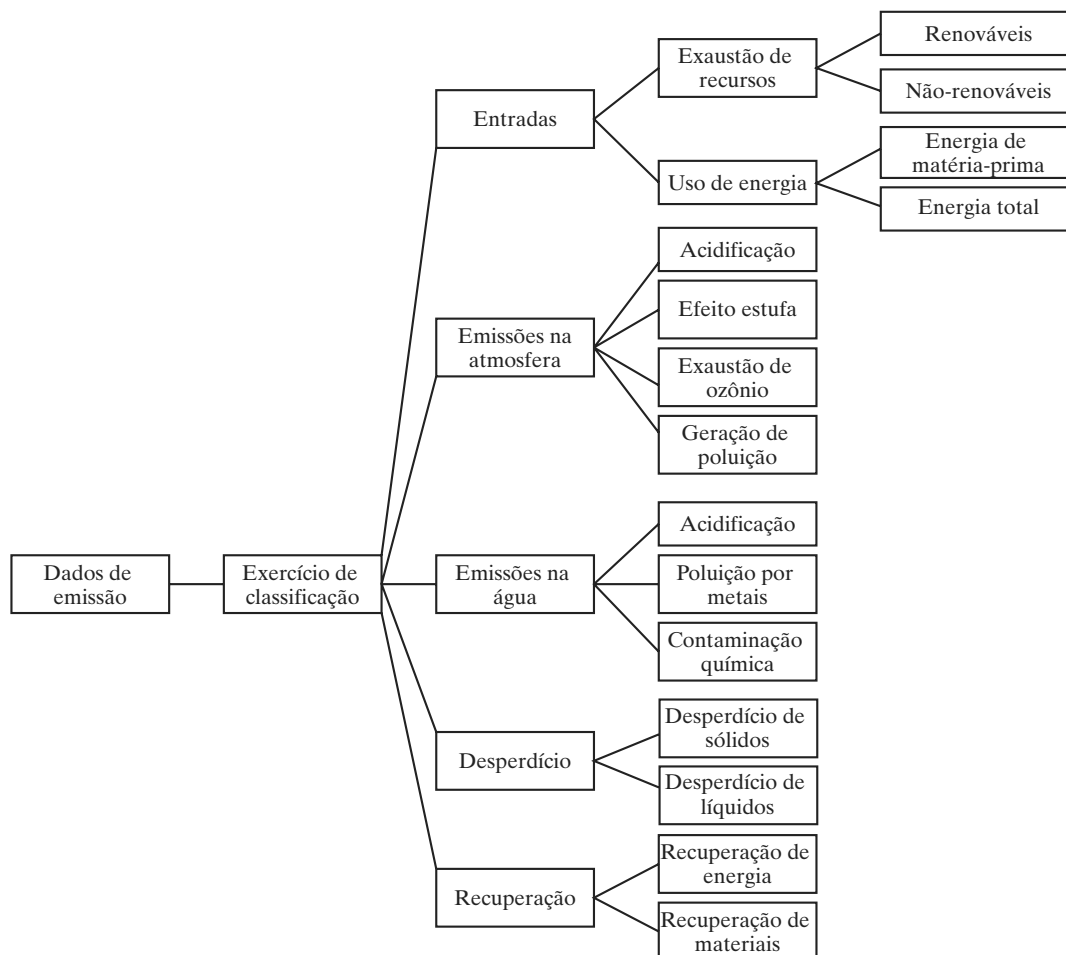



Figura 20.23 Esquema de uma avaliação de impacto ambiental (AIA) de dados de emissão. [De L. Holloway e outros, *Materials and Design, 15*, 259 (1994).]

Tabela 20.9 Principais legislações ambientais nos Estados Unidos[a]

Clean Air Act (CAA), 1970	Lista de produtos químicos controlados, que permitem à EPA avaliar o risco e atuar para impedir danos. A EPA tem permissão para impor a lei sem prova de dano. Em 1990, a Maximum Achievable Control Technology (MACT) foi estabelecida no lugar dos padrões anteriores de saúde pública. Os níveis de emissão são definidos pela EPA ou pelos estados (reautorizado em 1996, emendas em 1977, 1990, 1995).
Clean Water Act (CWA), 1972	Deu à EPA autoridade para controlar a descarga industrial em águas, impondo requisitos de descarga para indústria, colocando controles especiais sobre descarga tóxica e exigindo uma série de medidas de segurança e construção para reduzir vazamentos em hidrovias.
Toxic Substances Control Act (TSCA), 1976	Todas as novas substâncias (tóxicas) ou novos usos de substâncias que entram no mercado são avaliadas pelos efeitos à saúde e ao meio ambiente.
Resource Conservation and RecoveryAct (RCRA), 1976	Esclareceu questões de descarte de resíduos e estabeleceu controle do início ao fim de resíduos perigosos.
Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability (CERCLA), 1980	RCRA reautorizada e corrigida, esclareceu responsabilidades e obrigações das partes envolvidas no controle de materiais perigosos, estabeleceu fundos para pagar por remediação (em 1984, a EPA identificou 378.000 locais exigindo ação corretiva).
Hazardous and Solid Waste Amendments (HSWA), 1984	Adiantou os esforços nacionais para melhorar o controle de resíduos perigosos.
Emergency Planning and Community Right to Know Act (EPCRA), 1986, também conhecido como Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA)	Seção 313 do Título III desse ato inclui o Toxics Release Inventory (TRI), que torna resíduos perigosos e toxinas questões de registro público. Esse ato define multas por violações.
Pollution Prevention Act (PPA), 1990	Estabelece a hierarquia da Prevenção de Poluição (PP ou P^2) e coloca a redução de fontes no topo da lista de prevenção de poluição. As firmas que devem relatar sob o TRI também devem relatar o nível de realizações para prevenção de poluição.
Exemplos de medidas/ações de EPA não legislativas	
Auditoria ambiental, 1986	A EPA tentou formalizar procedimentos para auditoria ambiental através do desenvolvimento de um protocolo genérico.
Projeto de produtos tóxicos industriais (programa 33/50), 1991	Empresas com grandes emissões das 17 substâncias químicas do TRI relatadas com maiores volumes de liberação foram solicitadas a visar 33% de redução em 1992 e 50% de redução em 1995. Essa é uma medida voluntária. Espera-se que isso estimule uma ética de prevenção de poluição nas indústrias.

[a] De S. T. Fleischmann, "Environmental Aspects of Design", em *ASM Handbook*, vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, 1997, p. 131–138.

ser seguramente expelidas das vias aéreas superiores do corpo. Desde 1987, a EPA só restringiu partículas menores que 10 μm de diâmetro, denominadas simplesmente como **PM10**. Vários estudos de saúde na década de 1990 sugeriram que o maior risco vem de escala ainda mais fina de aerossóis; a saber, aqueles com diâmetros menores que 2,5 μm (**PM2,5**). Um exemplo detalhado da distribuição de partículas finas, dentro de uma amostra PM2,5 de um ambiente urbano industrializado, é resumido na Tabela 20.11. A identificação química dessas partículas foi feita pela XRF, introduzida na Seção 19.11, e uma técnica bastante relacionada, conhecida como **emissão de raios X induzida por prótons** (PIXE), em que um feixe de prótons de alta energia é usado no lugar de fótons desses raios X para estimular a emissão desses raios característicos. Dessa forma, a técnica PIXE é muito semelhante à EDX, também apresentada na Seção

19.11. XRF, EDX e PIXE só diferem no estímulo para emissão de raios X característicos (fótons de raios X, elétrons e prótons, respectivamente).

RECICLAGEM

Materiais que são altamente inertes em suas vizinhanças ambientais são candidatos à **reciclagem**. A onipresente latinha de bebidas de alumínio é um exemplo importante. O caso oposto seria um material completamente biodegradável. Um exemplo seria o guardanapo de papel, que poderia ser um poluidor visual temporário, mas, após um período relativamente curto, se deterioraria. Pode haver economia de energia substancial e uma conseqüente redução nas emissões de poluição quando materiais como alumínio são reciclados.

A Tabela 20.12 resume a reciclabilidade das cinco categorias de materiais de engenharia discutidas neste livro. Entre os metais, as ligas de alumínio são excelentes exemplos de reciclagem. O requisito energético para a reciclagem do alumínio é pequeno em comparação com o da produção inicial. Muitas ligas comerciais de alumínio foram desenvolvidas para acomodar contaminação por impurezas. Muitas outras ligas, ferrosas e não-ferrosas, são recicláveis. Metais difíceis de reciclar normalmente são resultado de configurações de projeto mais do que da natureza de uma liga isolada. Alguns exemplos incluem o aço galvanizado (revestido com zinco) introduzido na Seção 19.6 e rebites presos a componentes não-metálicos. Em geral, combinações de materiais diferentes são um desafio para a reciclagem.

Tabela 20.10 Substâncias químicas incluídas no National Emission Standard for Hazardous Air Pollutants (NESHAPS)[a]

Amianto
Benzeno
Berílio
Emissões de forno de coque
Mercúrio
Cloreto de vinila
Arsênico inorgânico
Rn–222
Radionuclídeos
Cobre
Níquel
Fenol
Zinco e óxido de zinco

[a] De S. T. Fleischmann, "Environmental Aspects of Design", em *ASM Handbook*, vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, 1997, p. 131–138.

Tabela 20.12 Características de reciclagem das cinco categorias de materiais

Categoria	Características
Metais	Muitas ligas comerciais são recicláveis.
	Lata de alumínio é um exemplo importante.
	Dificuldade associada com configurações de projetos com materiais diferentes.
Cerâmicas e vidros	Cerâmicas cristalinas geralmente não recicláveis.
	Recipientes de vidro bastante reciclados.
	Maior dificuldade associada a combinações de materiais diferentes.
Polímeros	Sistema de código para materiais recicláveis existente para polímeros termoplásticos.
	Polímeros termofixos geralmente não são recicláveis.
	Elastômeros, com exceção dos termoplásticos, geralmente são difíceis de reciclar.
Compósitos	A combinação inerente em escala microscópica de materiais diferentes torna a reciclagem impraticável.
Semicondutores	O aproveitamento do wafer (removendo os circuitos da superfície) é bastante praticado.
	A reciclagem associada de outros resíduos sólidos e químicos é feita nos laboratórios de fabricação.

Tabela 20.11 Distribuição de partículas metálicas ≤ 2,5 μm (PM2,5) em um ambiente urbano[a]

	Concentração (ng/m^3) por intervalo de tamanhos:				
	0,069–0,24μm	**0,24–0,34μm**	**0,34–0,56μm**	**0,56–1,15μm**	**1,15–2,5μm**
Vanádio	2,5	6,10	10,5	12,2	8,60
Níquel	1,3	4,40	7,7	4,5	0,50
Zinco	17,6	46,30	140,4	189,4	39
Selênio	< 0,3	0,32	3,0	1,4	0,65
Chumbo	71,4	47,60	59,9	69,9	25,40

[a] Dados médios coletados por um período de seis dias em novembro de 1987 em Long Beach, Califórnia, por T. A. Cahill e outros, Universidade da Califórnia, Davis.

Os recipientes de vidro são tão bem conhecidos para reciclagem quanto as latas de alumínio. A manufatura de recipientes de vidros normalmente incorpora uma combinação de vidro reciclado (chamado de 'cullet' ou 'caco') e matérias-primas (areia e carbonatos de sódio e cálcio). Esse uso do vidro reciclado resulta em taxas de produção mais altas e menor emissão de poluentes. Por outro lado, é preciso ter cuidado para classificar o vidro reciclado por tipo (recipiente *versus* placa) e cor (clara *versus* diversas cores). Além disso, recipientes de vidro com revestimentos poliméricos são exemplos adicionais de combinações de materiais diferentes, que tornam a reciclagem mais difícil. Ao contrário dos vidros, os produtos de cerâmica cristalina, em geral, não são recicláveis.

Um elaborado sistema de código para reciclagem agora é normalmente observado em diversos produtos poliméricos, especialmente recipientes de alimentos sólidos e líquidos. Como uma questão prática, a reciclagem de polímeros é viável somente para materiais termoplásticos, como PET, polietileno (PE) e polipropileno (PP). A presença de cargas que são difíceis de separar representa um desafio para a reciclagem. Os polímeros termofixos em geral não são receptíveis à reciclagem. A borracha, uma vez vulcanizada, se comporta como um polímero termofixo e geralmente não é reciclável. Pneus de borracha, na verdade, impõem um grande desafio para depósitos de lixo. Um benefício importante dos elastômeros termoplásticos é, conforme observamos na Seção 13.3, sua facilidade de reciclagem.

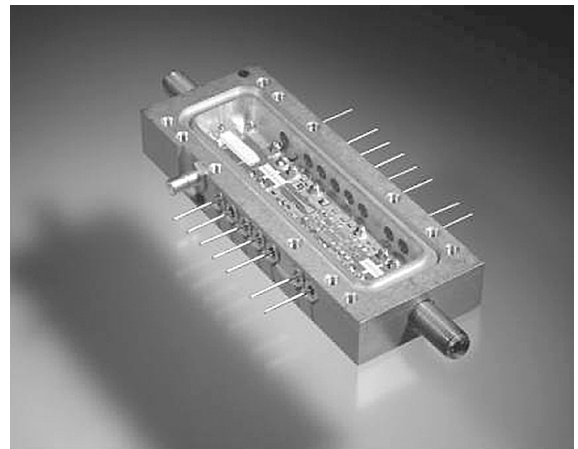
Materiais compósitos, por definição, são uma combinação em escala microscópica de diferentes materiais e não são práticos para reciclagem.

As demandas substanciais e a despesa relacionada à produção de pastilhas de silício de alta qualidade para a indústria de semicondutores levou a um mercado substancial para reaproveitamento de wafers. O circuito da superfície produzido pelas técnicas elaboradas descritas na Seção 17.6 pode ser removido por meios mecânicos e químicos, fornecendo um wafer de alta qualidade, embora mais fino, adequado para testes de aplicações. Além disso, as operações de fabricação de semicondutores são inspecionadas por agências regulamentadoras para maximizar a reciclagem dos resíduos sólidos e químicos. Grandes volumes de materiais poliméricos de encapsulamento, normalmente, são reciclados em laboratórios de fabricação de semicondutores.

O MUNDO DOS MATERIAIS

Solda sem chumbo

O uso comum de solda para unir componentes na eletrônica contemporânea criou uma importante preocupação ambiental. A maior parte dessas soldas contém chumbo, o que resultou na distribuição rotineira desse elemento tóxico em lares e escritórios, e levou a níveis concentrados de chumbo em locais de descarte de resíduos. Em resposta a esse problema, a União Européia e o Japão produziram uma legislação para restringir severamente o uso de soldas com chumbo. Na União Européia, a Diretiva de Restrição sobre Substâncias Perigosas (RoHS) impede a venda de produtos com soldas com chumbo desde 1º de julho de 2006. Na União Européia e no Japão, diretivas referentes a equipamentos elétricos e eletrônicos exigem que o fabricante seja responsável por reciclar seus produtos. Essas diretivas produzem um custo adicional substancial para extrair a solda com chumbo e outros materiais perigosos da unidade descartada.

Os fabricantes com vendas globais significativas efetivamente precisam converter sua tecnologia de soldagem para um material sem chumbo, devido à fração significativa do mercado global representado por Europa e Japão. A natureza das soldas tradicionais que contém chumbo foi apresentada no Capítulo 9 em relação à discussão do diagrama de fases da liga de chumbo–estanho. Naturalmente, as substituições de material deveriam copiar essa característica do chumbo ao máximo possível sem seu uso nas composições de ligas. As soldas sem chumbo também não poderiam conter quaisquer outros elementos tóxicos ao ser humano. As substituições de materiais são simplificadas se as soldas e as junções resultantes não estiverem pro-

Encapsulamento típico de microcircuito no qual uma solda que contém chumbo está sendo substituída por uma liga sem chumbo. (Cortesia de Michael T. Powers, Agilent Technologies.)

tegidas por patentes. Ao escolher ligas de substituição com propriedades comparáveis, as soldas de substituição deverão ter um impacto mínimo sobre os processos de manufatura atuais. Finalmente, ligas aceitáveis e os processos gerais de junção deverão ter custos moderados.

Como exemplo, uma equipe sênior de projetos na Universidade da Califórnia em Davis, trabalhando em conjunto com a Agilent Technologies, avaliou uma série de materiais candidatos à substituição de uma solda eutética 62Sn–36Pb–2Ag em um amplificador de microondas operando em 50 GHz. Além de avaliar as propriedades mecânicas com um ensaio de tração e realizar exames microestruturais por microscopias óptica e eletrônica de varredura, a equipe testou perfis de temperatura de forno e técnicas de montagem de encapsulamento nas instalações da Agilent Technologies em Santa Rosa, Califórnia. Eles concluíram que uma liga eutética 90Sn–10Au seria um substituto de sucesso para a solda que contém chumbo nessa aplicação. Embora o ouro esteja efetivamente substituindo o chumbo, uma quantidade relativamente pequena dele mantém o custo aceitavelmente baixo.

EXEMPLO DE PROBLEMA 20.4

Usando os dados do Exemplo de Problema 19.11, calcule a energia do fóton K_α que seria usada em uma análise PIXE de partículas PM2,5 contendo ferro.

SOLUÇÃO

Como indicamos em sua definição, PIXE difere de XRF e EDX somente na fonte de excitação do fóton e não na natureza dos fótons de raios X característicos resultantes. Portanto, novamente,

$$E_{K\alpha} = |E\text{K} - E\text{L}|$$
$$= |-7.112 \text{ eV} - (-708 \text{ eV})| = 6.404 \text{ eV}.$$

PROBLEMA PRÁTICO 20.4

Assim como no Exemplo de Problema 20.4, calcule a energia do fóton K_α que seria usada em uma análise PIXE de partículas PM2,5 contendo ferro.

RESUMO

As muitas propriedades dos materiais definidos nos 19 primeiros capítulos deste livro tornam-se os parâmetros de projeto para orientar engenheiros na seleção de materiais para determinado projeto de engenharia. Esses parâmetros de projeto normalmente dependem do processamento do material.

Na seleção de materiais estruturais, encaramos, primeiro, uma competição entre os quatro tipos esboçados na Parte II deste livro. Quando determinada categoria é escolhida, um material específico deve ser identificado como escolha opcional. Em geral, deve-se alcançar um equilíbrio entre resistência e maleabilidade. Cerâmicas e vidros relativamente frágeis ainda poderão encontrar aplicações estruturais baseadas em propriedades como resistência à temperatura e durabilidade química. A melhor resiliência está expandindo ainda mais suas opções em projetos. Vidros e polímeros podem ser selecionados como materiais estruturais devido às suas propriedades ópticas. Questões finais de projeto para qualquer material estrutural são a degradação ambiental e a prevenção de falhas.

A seleção de materiais eletrônicos começa com a definição da necessidade de uma das três categorias: condutor, isolante ou semicondutor. A seleção de semicondutores faz parte de um processo complexo de projeto de engenharia, que leva a circuitos elétricos cada vez mais complexos e miniaturizados. A seleção de materiais ópticos normalmente é feita em conjunto com suas aplicações estruturais e eletrônicas. A discussão sobre materiais magnéticos metálicos e cerâmicos, no Capítulo 18, forneceu um esboço claro das seleções de materiais apropriadas para aplicações magnéticas específicas. Para categorias estruturais e eletrônicas, ópticas e magnéticas, a seleção de materiais é ilustrada ainda por estudos de caso específicos.

Como engenheiros, temos de estar cada vez mais cientes de nossa responsabilidade com o meio ambiente. Entidades governamentais como a Environmental Protection Agency supervisionam uma grande gama de regulamentações. DFE tornou-se parte integral da prática profissional geral. A definição de poluentes do ar perigosos está sendo ampliada para incluir partículas cada vez menores, subprodutos de muitas tecnologias comuns de processamento de material. Economia de energia substancial e conseqüentes reduções nas emissões de poluentes são possíveis com a reciclagem de muitos materiais da engenharia.

PRINCIPAIS TERMOS

REFERÊNCIAS

ASM Handbook, Vol. 20, *Materials Selection and Design*, Ohio: ASM International, Materials Park, 1997.
Ashby, MF. *Materials Selection in Mechanical Design*, 2. ed., Oxford: Butterworth-Heinemann 1999.
Ashby, MF; Jones, DRH. *Engineering Materials 1 — An Introduction to Their Properties and Applications*, 2. ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.
Ashby, MF; Jones, DRH. *Engineering Materials 2 — An Introduction to Microstructures, Processing, and Design*, 2. ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
Dorf, RC. *Electrical Engineering Handbook*, 2. ed., Flórida: CRC Press, 2000.
Shackelford, JF; Alexander, W. *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3. ed., Flórida: CRC Press, 2001.

PROBLEMAS

No início deste capítulo, observamos que a seleção de materiais é um tópico complexo e que nossos exemplos introdutórios são um tanto idealizados. Assim como nos capítulos anteriores, vamos continuar a evitar problemas subjetivos e, ao invés disso, lidar com problemas no estilo objetivo. Os muitos problemas subjetivos com respeito à seleção de materiais ficarão para cursos mais avançados ou para suas próprias experiências como engenheiro praticante.

20.1 • Propriedades dos materiais – Parâmetros de projetos de engenharia

P 20.1. Um contratante do governo exige o uso de aços ferramenta com um limite de resistência à tração ≥ 1.000 MPa e um percentual de alongamento ≥ 15%. Que ligas das tabelas 20.1 e 20.2 atenderiam a essa especificação?

P 20.2. Que ligas adicionais poderiam ser especificadas se o contratante do governo no Problema 20.1 permitisse a seleção de aços ferramenta com um limite de resistência à tração ≥ 1.000 MPa e um percentual de alongamento ≥ 10%?

P 20.3. Na seleção de um ferro fundido dúctil para uma aplicação de alta resistência e baixa ductibilidade, você encontra as duas tabelas a seguir em uma referência-padrão:

Limite de resistência à tração dos ferros dúcteis	
Classificação	**LRT (MPa)**
Classe C	345
Classe B	379
Classe A	414
65–45–12	448
80–55–06	552
100–70–03	689
120–90–02	827

Alongamento de ferros dúcteis	
Classificação	**Alongamento (%)**
120–90–02	2
100–70–03	3
80–55–06	6
Classe B	7
65–45–12	12
Classe A	15
Classe C	20

Se as especificações exigem um ferro dúctil com um limite de resistência à tração ≥ 550 MPa e um percentual de alongamento ≥ 5%, que ligas nessas tabelas seriam adequadas?

P 20.4. Na seleção de um ferro fundido maleável para uma aplicação de baixa resistência e alta ductibilidade, quais das ligas no Problema 20.3 atenderiam às especificações de um limite de resistência à tração ≥ 350 MPa e um percentual de alongamento ≥ 15%?

P 20.5. Na seleção de um polímero para uma aplicação de encapsulamento, você encontra as duas tabelas a seguir em uma referência-padrão:

Resistividade volumétrica dos polímeros	
Polímero	**Resistividade ($\Omega \cdot m$)**
epóxi	1×10^{5}
fenólico	1×10^{9}
acetato de celulose	1×10^{10}
poliéster	1×10^{10}
policloreto de vinila	1×10^{12}
náilon 6/6	5×10^{12}
acrílico	5×10^{12}
polietileno	5×10^{13}
poliestireno	2×10^{14}
policarbonato	2×10^{14}
polipropileno	2×10^{15}
PTFE	2×10^{16}

Condutividade térmica dos polímeros	
Polímero	**Condutividade ($J/s \cdot m \cdot K$)**
poliestireno	0,12
policloreto de vinila	0,14
policarbonato	0,19
poliéster	0,19
acrílico	0,21
fenólico	0,22
PTFE	0,24
acetato de celulose	0,26
polietileno	0,33
epóxi	0,52
polipropileno	2,2
náilon 6/6	2,9

Se as especificações exigirem um polímero com uma resistividade volumétrica $\geq 10^{13}\ \Omega \cdot m$ e uma condutividade térmica $\geq 0,25\ J/s \cdot m \cdot K$, que polímeros nessas tabelas seriam adequados?

P 20.6. Na revisão do desempenho dos polímeros escolhidos no Problema 20.5, considerações sobre desempenho do projeto levam ao estabelecimento de especificações mais rigorosas. Quais polímeros teriam uma resistividade volumétrica $\geq 10^{14}\ \Omega \cdot m$ e uma condutividade térmica $\geq 0,35\ J/s \cdot m \cdot K$?

20.7. Em uma fotocópia da Figura 20.4, sobreponha os dados de módulo–densidade para (a) aço carbono 1040, (b) alumínio em chapa 2048 e (c) Ti–5Al–2,5Sn. Considere os dados de módulo da Tabela 6.2 e aproxime as densidades das ligas usando os valores para o Fe, Al e Ti puros do Apêndice 1.

20.8. Em uma fotocópia da Figura 20.4, sobreponha os dados de módulo–densidade para (a) a alumina sinterizada da Tabela 6.5, (b) o polietileno de alta densidade da Tabela 6.7 e (c) a fibra de vidro vidro-E/epóxi da Tabela 14.12. Considere que as densidades sejam 3,8, 1,0 e $1,8 \times 10^{6}\ g/m^{3}$, respectivamente.

20.2 • Seleção de materiais estruturais — Estudos de caso

20.9. Use a Equação 20.4 para calcular a massa de um mastro de prancha de windsurfe CFRP com um comprimento de 4,6 m, raio externo de 18 mm, fator de forma de $\phi = 5$, e densidade de $1,5 \times 10^{6}\ g/m^{3}$.

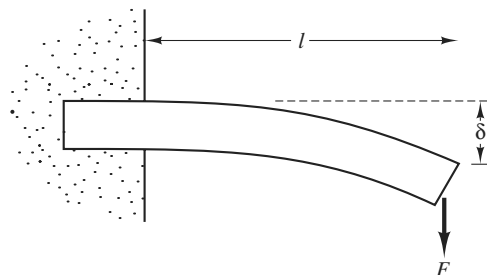
20.10. Repita o Problema 20.9 para um mastro de prancha de windsurfe GFRP com um tamanho de 4,6 m, raio externo de 17 mm, fator de forma de $\phi = 4$ e densidade de $1,8 \times 10^{6}\ g/m^{3}$.

20.11. A aeronave Boeing 767 usa um compósito reforçado com Kevlar para seu avião de carga. A estrutura pesa 125 kg. **(a)** Que economia em peso isso representa em comparação com uma estrutura de alumínio com o mesmo volume? (Por simplicidade, use a densidade do alumínio puro. Um cálculo de densidade para um compósito de Kevlar foi feito no Problema 14.4.) **(b)** Que economia de combustível anual apenas essa substituição de material representa?

20.12. Qual é a economia anual de combustível resultante da substituição da liga Al–Li descrita no Problema 11.7?

20.13. Considere um programa de inspeção para hastes femurais para THR de Ti–6Al–4V. A necessidade de detectar um tamanho de defeito de 1 mm seria adequada para impedir a fratura rápida? Use os dados da Tabela 8.3 e considere uma carga extrema de cinco vezes o peso do corpo para um paciente atlético que pesa 90 kg. A área da seção reta da haste é de 650 mm².

20.14. Considere um programa de inspeção para uma aplicação mais tradicional da liga Ti–6Al–4V discutida no Problema 20.13. A capacidade de detectar um tamanho de defeito de 1 mm é adequada em um membro estrutural aeroespacial carregado até 90% do limite de escoamento dado na Tabela 6.2?

20.15. Considere o carregamento de uma alavanca simples:

Com conceitos de mecânica básica, pode-se mostrar que a massa da viga sujeita a uma deflexão, δ, por uma força, F, é dada por

$$M = (4l^5F/\delta)^{1/2}(\rho^2/E)^{1/2}$$

onde ρ é a densidade, E é o módulo elástico, e os outros termos estão definidos na figura. Claramente, a massa desse membro estrutural é minimizada para determinada carga minimizando-se ρ^2/E. A partir dos dados do Problema 14.49, qual daqueles materiais seria a escolha ideal para esse tipo de aplicação estrutural? (Os módulos geralmente podem ser obtidos pelas tabelas 6.2 e 14.12. O módulo do concreto reforçado pode ser considerado 47×10^3 MPa.)

20.16. Como a seleção de material no Problema 20.15 seria modificada se o custo fosse incluído na minimização?

20.3 • Seleção de materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos — Estudos de caso

20.17. Verifique o cálculo do custo de propriedade total para o núcleo de metal amorfo na Tabela 20.7.

20.18. Repita o Problema 20.17 para o núcleo do aço silício com grãos orientados na Tabela 20.7.

P 20.19. Comparando dois termoplásticos de poliéster para o uso no projeto de porta-fusíveis (massa = 5 g) em um novo automóvel, os seguintes dados estão disponíveis:

	Poliéster 1	**Poliéster 2**
Custo/kg	\$4,25	\$4,50
Taxa de rendimento	95%	92%
Tempo de ciclo	25 s	20 s

Dado que todos os outros fatores de produção são comparáveis e iguais aos parâmetros para o poliéster do Problema Prático 20.3, faça uma comparação econômica e recomende uma escolha entre esses dois polímeros de engenharia.

20.20. Dado que a condutividade térmica, k, de uma solda 95 Pb: 5 Sn usada na tecnologia flip-chip é de 63 J/(s · m · K), calcule a taxa de fluxo de calor através de um conjunto de 100 esferas de solda com um diâmetro médio de 100 μm e espessura de 75 μm. A temperatura do chip pode ser considerada 80 ºC, e a do substrato, 25 ºC. (Lembre-se da discussão da propagação de calor na Seção 7.3.)

P 20.21. Considere as seguintes características de projeto para um dispositivo típico em estado sólido, uma célula de memória em um FET. A célula contém um filme fino de SiO_2, que funciona como um pequeno capacitor. Você deseja que o capacitor seja o menor possível, mas grande o suficiente para que uma partícula de radiação α não perturbe seu sinal operacional de 5 V. Para garantir esse resultado, as especificações de projeto exigem um capacitor com uma capacitância (=[densidade de carga × área]/diferença de potencial) de 50×10^{-15} coulomb/volt. Qual a área necessária para o capacitor se a espessura do SiO_2 for de 1 μm? (Observe que a constante dielétrica do SiO_2 é 3,9, e lembre-se da discussão sobre capacitância na Seção 15.4.)

P 20.22. Se as especificações para o dispositivo apresentado no Problema 20.21 forem mudadas de modo que uma capacitância de 70×10^{-15} coulomb/volt seja exigida, mas a área seja fixada pelo projeto global do circuito, calcule a espessura do filme de SiO_2 apropriada para o projeto modificado.

20.23. Calcule o espaçamento entre as bandas de energia, E_g, que corresponde aos LEDs da Tabela 20.8 feitos de (a) GaP e (b) GaAsP.

20.24. Repita o Problema 20.23 para os LEDs da Tabela 20.8 feitos de (a) GaAs e (b) InGaAs.

20.4 • Materiais e nosso ambiente

20.25. Com os seguintes dados para as energias de ligação da camada K dos metais particulados listados na Tabela 20.11, calcule os comprimentos de onda máximos dos raios X necessários para criar radiação K_α para cada um dos elementos. (Lembre-se do mecanismo ilustrado pela Figura 19.30.)

Elemento	E_K**(keV)**
V	5,465
Ni	8,333
Zn	9,665
Se	12,66
Pb	88,02

20.26. Com os dados do Problema 20.25, calcule a energia cinética mínima do próton necessária para criar radiação K_α para cada um dos elementos listados na Tabela 20.11.

•20.27. Os dados da Tabela 20.11 resultam diretamente de um ‘espectro’ PIXE no qual as intensidades dos picos, proporcionais à concentração de cada elemento, são desenhadas em um eixo vertical em função das energias características

da radiação desenhadas ao longo de um eixo de energia horizontal. Com os dados a seguir, esboce um espectro PIXE para a amostra com o tamanho da partícula mais fina da Tabela 20.11 (a coluna da esquerda para 0,069-0,24 μm):

Elemento	EK_α (keV)
V	4,95
Ni	7,47
Zn	8,63
Se	11,21
Pb	74,25

•20.28. Repita o Problema 20.27 para a amostra com tamanho de partícula mais grosso da Tabela 20.11 (a coluna à direita para 1,15–2,5 μm).

•20.29. Use os princípios apresentados no Problema 19.37 para esboçar um espectro *de comprimento de onda dispersivo* para a amostra com tamanho de partícula mais fino do Problema 20.27. Nesse caso, as intensidades dos picos, proporcionais à concentração de cada elemento, são desenhadas em um eixo vertical em função dos comprimentos de onda característicos da radiação desenhados ao longo de um eixo de comprimento de onda horizontal (em unidades de nm).

•20.30. Repita o Problema 20.29 para a amostra com tamanho de partícula mais grosso da Tabela 20.11.

20.31. Você consideraria os sistemas de materiais a seguir como sendo fáceis ou difíceis de reciclar: **(a)** rodízios de aço fixados em bases de cadeira poliméricos e **(b)** bolsas de alimento congelado feitas de polietileno de baixa densidade? Explique suas respostas resumidamente.

20.32. Repita o Problema 20.31 para **(a)** bandejas poliméricas usadas para transportar dispositivos eletrônicos localmente em uma fábrica e **(b)** garrafas poliméricas com rótulos de papel bem aderidos.

20.33. Repita o Problema 20.31 para **(a)** borrachas em uma fábrica de lápis e **(b)** tubos de polipropileno de refugo em uma fábrica de manufatura.

20.34. Repita o Problema 20.31 para **(a)** um grande volume de papel alumínio (bem lavado) de uma cozinha e **(b)** peças elétricas de fenol-formaldeído de refugo em uma fábrica de manufatura.

Apêndice I Dados físicos e químicos para os elementos

Número atômico	Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica[a] (número de elétrons em cada grupo) 1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	Massa atômica[a] (uma)	Densidade do sólido[b] (a 20°C) (Mg/m^3 = g/cm^3)	Estrutura cristalina[c] (a 20°C)	Ponto de fusão[d] (°C)	Número atômico
1	Hidrogênio	H	1																		1,008			−259,34 (PT)	1
2	Hélio	He	2																		4,003			−271,69	2
3	Lítio	Li	Caroço do hélio	1																	6,941	0,533	ccc	180,6	3
4	Berílio	Be		2																	9,012	1,85	hc	1.289	4
5	Boro	B		2	1																10,81	2,47		2.092	5
6	Carbono	C		2	2																12,01	2,27	hex.	3.826 (PS)	6
7	Nitrogênio	N		2	3																14,01			−210,0042 (PT)	7
8	Oxigênio	O		2	4																16,00			−218,789 (PT)	8
9	Flúor	F		2	5																19,00			−219,67 (PT)	9
10	Neônio	Ne		2	6																20,18			−248,587 (PT)	10
11	Sódio	Na		Caroço do neônio		1															22,99	0,966	ccc	97,8	11
12	Magnésio	Mg				2															24,31	1,74	hc	650	12
13	Alumínio	Al				2	1														26,98	2,70	cfc	660,452	13
14	Silício	Si				2	2														28,09	2,33	cub. dia.	1.414	14
15	Fósforo	P				2	3														30,97	1,82 (Branco)	orto.	44,14 (Branco)	15
16	Enxofre	S				2	4														32,06	2,09	orto.	115,22	16
17	Cloro	Cl				2	5														35,45			−100,97 (PT)	17
18	Argônio	Ar				2	6														39,95			−189,352 (PT)	18
19	Potássio	K					Caroço do argônio		1												39,10	0,862	ccc	63,71	19
20	Cálcio	Ca							2												40,08	1,53	cfc	842	20
21	Escândio	Sc						1	2												44,96	2,99	cfc	1.541	21
22	Titânio	Ti						2	2												47,90	4,51	hc	1.670	22
23	Vanádio	V						3	2												50,94	6,09	ccc	1.910	23
24	Cromo	Cr						5	1												52,00	7,19	ccc	1.863	24
25	Manganês	Mn						5	2												54,94	7,47	cúbica	1.246	25
26	Ferro	Fe						6	2												55,85	7,87	ccc	1.538	26
27	Cobalto	Co						7	2												58,93	8,8	hc	1.495	27
28	Níquel	Ni						8	2												58,71	8,91	cfc	1.455	28
29	Cobre	Cu						10	1												63,55	8,93	ccc	1.084,87	29
30	Zinco	Zn						10	2												65,38	7,13	hc	419,58	30
31	Gálio	Ga						10	2	1											69,72	5,91	orto.	29,7741 (PT)	31
32	Germânio	Ge						10	2	2											72,59	5,32	cub. dia.	938,3	32
33	Arsênico	As						10	2	3											74,92	5,78	romb.	603 (PS)	33
34	Selênio	Se						10	2	4											78,96	4,81	hex.	221	34
35	Bromo	Br						10	2	5											79,90			−7.25 (PT)	35
36	Criptônio	Kr						10	2	6											83,80			−157.385	36
37	Rubídio	Rb								Caroço do criptônio			1								85,47	1,53	ccc	39.48	37
38	Estrôncio	Sr											2								87,62	2,58	cfc	769	38
39	Ítrio	Y									1		2								88,91	4,48	hc	1.522	39
40	Zircônio	Zr									2		2								91,22	6,51	hc	1.855	40
41	Nióbio	Nb									4		1								92,91	8,58	ccc	2.469	41
42	Molibdênio	Mo									5		1								95,94	10,22	ccc	2.623	42
43	Tecnécio	Tc									6		1								98,91	11,50	hc	2.204	43
44	Rutênio	Ru									7		1								101,07	12,36	hc	2.334	44
45	Ródio	Rh									8		1								102,91	12,42	cfc	1.963	45
46	Paládio	Pd									10										106,4	12,00	cfc	1.555	46

Número atômico	Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica[a] (número de elétrons em cada grupo)																		Massa atômica[a] (uma)	Densidade do sólido (a 20°C) ($Mg/m^3 = g/cm^3$)	Estrutura cristalina (a 20°C)	Ponto de fusão[d] (°C)	Número atômico
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s					
47	Prata	Ag	Caroço do criptônio								10		1								107,87	10,50	ccc	961,93	47
48	Cádmio	Cd									10		2								112,4	8,65	hc	321,108	48
49	Índio	In									10		2	1							114,82	7,29	tfc	156,634	49
50	Estanho	Sn									10		2	2							118,69	7,29	tcc	231,9681	50
51	Antimônio	Sb									10		2	3							121,75	6,69	romb.	630,755	51
52	Telúrio	Te									10		2	4							127,60	6,25	hex.	449,57	52
53	Iodo	I									10		2	5							126,90	4,95	orto.	113,6 (T.P)	53
54	Xenônio	Xe									10		2	6							131,30			−111,7582 (T.P.)	54
55	Césio	Cs	Caroço do xenônio														1				132,91	1,91 (−10°)	ccc	28,39	55
56	Bário	Ba															2				137,33	3,59	ccc	729	56
57	Lantânio	La													1		2				138,91	6,17	hex.	918	57
58	Cério	Ce										2					2				140,12	6,77	cfc	798	58
59	Praseodímio	Pr										3					2				149,91	6,78	hex.	931	59
60	Neodímio	Nd										4					2				144,24	7,00	hex.	1.021	60
61	Promécio	Pm										5					2				(145)		hex.	1.042	61
62	Samário	Sm										6					2				150,4	7,54	romb.	1.074	62
63	Európio	Eu										7					2				151,96	5,25	ccc	822	63
64	Gadolínio	Gd										7			1		2				157,25	7,87	hc	1.313	64
65	Térbio	Tb										9					2				158,93	8,27	hc	1.356	65
66	Disprósio	Dy										10					2				162,50	8,53	hc	1.412	66
67	Hólmio	Ho										11					2				164,93	8,80	hc	1.474	67
68	Érbio	Er										12					2				167,26	9,04	hc	1.529	68
69	Túlio	Tm										13					2				168,93	9,33	hc	1.545	69
70	Itérbio	Yb										14					2				173,04	6,97	cfc	819	70
71	Lutécio	Lu										14			1		2				174,97	9,84	hc	1.663	71
72	Háfnio	Hf										14			2		2				178,49	13,28	hc	2.231	72
73	Tântalo	Ta										14			3		2				180,95	16,67	ccc	3.020	73
74	Tungstênio	W										14			4		2				183,85	19,25	ccc	3.422	74
75	Rênio	Re										14			5		2				186,2	21,02	hc	3.186	75
76	Ósmio	Os										14			6		2				190,2	22,58	hc	3.033	76
77	Irídio	Ir										14			9						192,22	22,55	cfc	2.447	77
78	Platina	Pt										14			9		1				195,09	21,44	cfc	1.769,0	78
79	Ouro	Au										14			10		1				196,97	19,28	cfc	1.064,43	79
80	Mercúrio	Hg										14			10		2				200,59			−38,836	80
81	Tálio	Tl										14			10		2	1			204,37	11,87	hc	304	81
82	Chumbo	Pb										14			10		2	2			207,2	11,34	cfc	327,502	82
83	Bismuto	Bi										14			10		2	3			208,98	9,80	romb.	271,442	83
84	Polônio	Po										14			10		2	4			(~210)	9,2	monoclinic	254	84
85	Astato	At										14			10		2	5			(210)			≈ 302	85
86	Radônio	Rn										14			10		2	6			(222)			−71	86
87	Frâncio	Fr	Caroço do radônio																1		(223)		ccc	≈ 27	87
88	Rádio	Ra																		2	226,03		tcc	700	88
89	Actínio	Ac																	1	2	(227)		cfc	1.051	89
90	Tório	Th																	2	2	232,04	11,72	cfc	1.755	90
91	Protactínio	Pa														2			1	2	231,04		tcc	1.572	91
92	Urânio	U														3			1	2	238,03	19,05	orto.	1.135	92
93	Netúnio	Np														4			1	2	237,05		orto.	639	93
94	Plutônio	Pu														6				2	(244)	19,82	monoclinic	640	94
95	Plutônio	Am														7				2	(243)		hex.	1.176	95
96	Cúrio	Cm														7			1	2	(247)		hex.	1.345	96
97	Berquélio	Bk														9				2	(247)		hex.	1.050	97
98	Califórnio	Cf														10				2	(251)			900	98
99	Einstênio	Es														11				2	(254)			860	99
100	Férmio	Fm														12				2	(257)			≈ 1.527	100
101	Mendelévio	Md														13				2	(258)			≈ 827	101
102	Nobélio	No														14				2	(259)			≈ 827	102
103	Laurêncio	Lw														14			1	2	(260)			≈ 1.627	103
104	Rutherfórdio[e]	Rf														14			2	2	(261)				104
105	Dúbnio[e]	Db														14			3	2	(262)				105
106	Seabórgio[e]	Sg														14			4	2	(266)				106

Fontes: Dados de

a R. C. Weast (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics,* 58. ed., Flórida: CRC Press, 1977.

b Medições de difração de raios X são tabuladas em B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2. ed., Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1978.

c R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, 2. ed., vol. 1, Nova York: Interscience Publishers, 1963; e *Metals Handbook*, 9. ed., vol. 2, Ohio: American Society for Metals, 1979.

d T. B. Massalski (ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams,* vols. 1 e 2, Ohio: American Society for Metals, 1986. P. T. = Ponto triplo. P. S. = Ponto de sublimação na pressão atmosférica.

e www.webelements. com

Apêndice 2 Raios atômicos e iônicos dos elementos

Número atômico	Símbolo	Raio atômico (nm)	Íon	Raio iônico (nm)
1	H	0,046	H^-	0,154
2	He	—	—	—
3	Li	0,152	Li^+	0,078
4	Be	0,114	Be^{2+}	0,054
5	B	0,097	B^{3+}	0,02
6	C	0,077	C^{4+}	< 0,02
7	N	0,071	N^{5+}	0,01–0,02
8	O	0,060	O^{2-}	0,132
9	F	—	F^-	0,133
10	Ne	0,160	—	—
11	Na	0,186	Na^+	0,098
12	Mg	0,160	Mg^{2+}	0,078
13	Al	0,143	Al^{3+}	0,057
14	Si	0,117	Si^{4-}	0,198
			Si^{4+}	0,039
15	P	0,109	P^{5+}	0,03–0,04
16	S	0,106	S^{2-}	0,174
			S^{6+}	0,034
17	Cl	0,107	Cl^-	0,181
18	Ar	0,192	—	—
19	K	0,231	K^+	0,133
20	Ca	0,197	Ca^{2+}	0,106
21	Sc	0,160	Sc^{2+}	0,083
22	Ti	0,147	Ti^{2+}	0,076
			Ti^{3+}	0,069
			Ti^{4+}	0,064
23	V	0,132	V^{3+}	0,065
			V^{4+}	0,061
			V^{5+}	~ 0,04
24	Cr	0,125	Cr^{3+}	0,064
			Cr^{6+}	0,03–0,04
25	Mn	0,112	Mn^{2+}	0,091
			Mn^{3+}	0,070
			Mn^{4+}	0,052
26	Fe	0,124	Fe^{2+}	0,087
			Fe^{3+}	0,067
27	Co	0,125	Co^{2+}	0,082
			Co^{3+}	0,065
28	Ni	0,125	Ni^{2+}	0,078
29	Cu	0,128	Cu^+	0,096
			Cu^{2+}	0,072
30	Zn	0,133	Zn^{2+}	0,083

Número atômico	Símbolo	Raio atômico (nm)	Íon	Raio iônico (nm)
31	Ga	0,135	Ga^{3+}	0,062
32	Ge	0,122	Ge^{4+}	0,044
33	As	0,125	As^{3+}	0,069
			As^{5+}	~ 0,04
34	Se	0,116	Se^{2-}	0,191
			Se^{6+}	0,03–0,04
35	Br	0,119	Br^{-}	0,196
36	Kr	0,197	—	—
37	Rb	0,251	Rb^{+}	0,149
38	Sr	0,215	Sr^{2+}	0,127
39	Y	0,181	Y^{3+}	0,106
40	Zr	0,158	Zr^{4+}	0,087
41	Nb	0,143	Nb^{4+}	0,074
			Nb^{5+}	0,069
42	Mo	0,136	Mo^{4+}	0,068
			Mo^{6+}	0,065
43	Tc	—	—	—
44	Ru	0,134	Ru^{4+}	0,065
45	Rh	0,134	Rh^{3+}	0,068
			Rh^{4+}	0,065
46	Pd	0,137	Pd^{2+}	0,050
47	Ag	0,144	Ag^{+}	0,113
48	Cd	0,150	Cd^{2+}	0,103
49	In	0,157	In^{3+}	0,092
50	Sn	0,158	Sn^{4-}	0,215
			Sn^{4+}	0,074
51	Sb	0,161	Sb^{3+}	0,090
52	Te	0,143	Te^{2-}	0,211
			Te^{4+}	0,089
53	I	0,136	I^{-}	0,220
			I^{5+}	0,094
54	Xe	0,218	—	—
55	Cs	0,265	Cs^{+}	0,165
56	Ba	0,217	Ba^{2+}	0,143
57	La	0,187	La^{3+}	0,122
58	Ce	0,182	Ce^{3+}	0,118
			Ce^{4+}	0,102
59	Pr	0,183	Pr^{3+}	0,116
			Pr^{4+}	0,100
60	Nd	0,182	Nd^{3+}	0,115
61	Pm	—	Pm^{3+}	0,106
62	Sm	0,181	Sm^{3+}	0,113
63	Eu	0,204	Eu^{3+}	0,113
64	Gd	0,180	Gd^{3+}	0,111
65	Tb	0,177	Tb^{3+}	0,109
			Tb^{4+}	0,089
66	Dy	0,177	Dy^{3+}	0,107
67	Ho	0,176	Ho^{3+}	0,105
68	Er	0,175	Er^{3+}	0,104
69	Tm	0,174	Tm^{3+}	0,104
70	Yb	0,193	Yb^{3+}	0,100
71	Lu	0,173	Lu^{3+}	0,099
72	Hf	0,159	Hf^{4+}	0,084
73	Ta	0,147	Ta^{5+}	0,068
74	W	0,137	W^{4+}	0,068
			W^{6+}	0,065
75	Re	0,138	Re^{4+}	0,072
76	Os	0,135	Os^{4+}	0,067
77	Ir	0,135	Ir^{4+}	0,066

Número atômico	Símbolo	Raio atômico (nm)	Íon	Raio iônico (nm)
78	Pt	0,138	Pt^{2+}	0,052
			Pt^{4+}	0,055
79	Au	0,144	Au^{+}	0,137
80	Hg	0,150	Hg^{2+}	0,112
81	Tl	0,171	Tl^{+}	0,149
			Tl^{3+}	0,106
82	Pb	0,175	Pb^{4-}	0,215
			Pb^{2+}	0,132
			Pb^{4+}	0,084
83	Bi	0,182	Bi^{3+}	0,120
84	Po	0,140	Po^{6+}	0,067
85	At	—	At^{7+}	0,062
86	Rn	—	—	—
87	Fr	—	Fr^{+}	0,180
88	Ra	—	Ra^{+}	0,152
89	Ac	—	Ac^{3+}	0,118
90	Th	0,180	Th^{4+}	0,110
91	Pa	—	—	—
92	U	0,138	U^{4+}	0,105

Fonte: Uma tabela de R. A. Flinn e P. K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, Boston: Houghton Mifflin Company, 1975. Os raios iônicos são baseados nos cálculos de V. M. Goldschmidt, que atribuiu raios com base em distâncias interatômicas conhecidas em diversos cristais iônicos.

Apêndice 3 Constantes e fatores de conversão

Constantes

Número de Avogadro, N_A	$6{,}023 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Unidade de massa atômica, uma	$1{,}661 \times 10^{-24}$ g
Permissividade elétrica de um vácuo, ϵ_0	$8{,}854 \times 10^{-12}$ C/(V · m)
Massa do elétron	$9{,}11 \times 10^{-28}$ g
Carga elementar, e	$1{,}6 \times 10^{-19}$ C
Constante do gás, R	8,314 J/(mol · K) 1,987 cal/(mol · K)
Constante de Boltzmann, k	$1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K $8{,}62 \times 10^{-5}$ eV/K
Constante de Planck, h	$6{,}626 \times 10^{-34}$ J · s
Velocidade da luz (no vácuo), c	$2{,}998 \times 10^{8}$ m/s
Magnéton de Bohr, μ_B	$9{,}274 \times 10^{-24}$ A · m^2

Prefixos do SI

giga, G	10^{9}
mega, M	10^{6}
quilo, k	10^{3}
mili, m	10^{-3}
micro, μ	10^{-6}
nano, n	10^{-9}
pico, p	10^{-12}

Fatores de conversão

Distância	1 metro = 10^{10} Å = 10^{9} nm = 3,281 pés = 39,37 in.
Massa	1 quilograma = 2,205 lb_m
Força	1 newton = 0,2248 lb_f
Pressão	1 pascal = 1 N/m^2 = $1{,}019 \times 10^{-5}$ kg_f/mm^2 = $9{,}869 \times 10^{-6}$ atm = $1{,}450 \times 10^{-4}$ lb_f/in.^{2}
Viscosidade	1 Pa · s = 10 poise
Energia	1 joule = 1W · s = 1 N · m = 1 V · C = 0,2389 cal = $6{,}242 \times 10^{18}$ eV = 0,7377 pés lb_f
Temperatura	°C = K – 273 = (°F – 32)/1,8
Corrente	1 ampère = 1 C/s = 1 V/Ω

Apêndice 4 Propriedades dos materiais estruturais

As tabelas a seguir são fornecidas como compilações convenientes das principais propriedades dos materiais estruturais abordados na Parte II do livro. Freqüentemente, são feitas referências a tabelas específicas localizadas no decorrer do livro.

4A. Propriedades físicas de materiais selecionados
4B. Dados de ensaios de tração e flexão para materiais de engenharia selecionados
4C. Dados diversos de propriedades mecânicas para materiais de engenharia selecionados
4D. Dados de propriedades térmicas para materiais selecionados

Apêndice 4A Propriedades físicas de materiais selecionados

Material	Densidade [g/cm^3]	Temperatura de fusão [°C]	Temperatura de transição vítrea [°C]
Metais[a]			
Alumínio	2,70	660	
Cobre	8,93	1.085	
Ouro	19,28	1.064	
Ferro	7,87	1.538	
Chumbo	11,34	328	
Níquel	8,91	1.455	
Prata	10,50	962	
Titânio	4,51	1.670	
Tungstênio	19,25	3.422	
Cerâmicas e vidros[b]			
Al_2O_3	3,97	2.054	
MgO	3,58	2.800	
SiO_2	2,26–2,66	1.726	
Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	3,16	1.890	
ZrO_2	5,89	2.700	
Vidro de sílica	2,2		1.100
Vidro de sílica de cal de soda	2,5		450
Polímeros[c]			
Epóxi (com carga com mineral)	1,22		400
Náilon 66	1,13–1,15		150
Fenólico	1,32–1,46		375
Polietileno (alta densidade)	0,94–0,97		
Polipropileno	0,90–0,91		
Politetrafluoretileno (PTFE)	2,1–2,3		

Fonte: Dados do [a] Apêndice 1; [b] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 71. ed., Flórida: CRC Press, 1990, diagramas de fases das cerâmicas no Capítulo 9, e Corning Glass Works; e [c] J. F. Shackelford, W. Alexander e J. S. Park, *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 2. ed., Flórida: CRC Press, 1994 e Figura 6.51.

Apêndice 4B Dados de ensaios de tração e flexão para materiais de engenharia selecionados

Material	E [GPa (psi)]	E_{flex} [MPa (ksi)]	E_{Din} [MPa (ksi)]	LE [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Resistência à flexão [MPa (ksi)]	Resistência à compressão [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na falha
Ligas metálicas[a]								
Aço carbono 1040	200(29 × 10^6)			600(87)	750(109)			17
Aço de baixa liga 8630				680(99)	800(116)			22
Aço inoxidável 304	193(28 × 10^6)			205(30)	515(75)			40
Aço inoxidável 410	200(29 × 10^6)			700(102)	800(116)			22
Aço ferramenta L2				1.380(200)	1.550(225)			12
Superliga ferrosa (410)	200(29 × 10^6)			700(102)	800(116)			22
Ferro dúctil, recozido	165(24 × 10^6)			580(84)	750(108)			9,4
Ferro dúctil, 60–40–18	169(24,5 × 10^6)			329(48)	461(67)			15
Alumínio 3003-H14	70(10,2 × 10^6)			145(21)	150(22)			8–16
2048, alumínio em chapa	70,3(10,2 × 10^6)			416(60)	457(66)			8
Magnésio AZ31B	45(6,5 × 10^6)			220(32)	290(42)			15
Magnésio fundido AM100A	45(6,5 × 10^6)			83(12)	150(22)			2
Ti–5Al–2,5Sn	107 – 110(15,5 – 16 × 10^6)			827(120)	862(125)			15
Ti–6Al–4V	110(16 × 10^6)			825(120)	895(130)			10
Bronze com alumínio, 9% (liga de cobre)	110(16,1 × 10^6)			320(46,4)	652(94,5)			34
Monel 400 (liga de níquel)	179(26 × 10^6)			283(41)	579(84)			39,5
Zinco AC41A					328(47,6)			7
Solda 50:50 (liga de chumbo)				33(4,8)	42(6,0)			60
Nb–1 Zr (metal refratário)	68,9(10 × 10^6)			138(20)	241(35)			20
Liga de ouro dentária (metal precioso)					310–380(45–55)			20–35
Cerâmicas e vidros[b]								
Porcelana mulita (aluminossilicato)	69(10 × 10^6)					69(10)		
Porcelana esteatita (magnésia aluminossilicato)	60(10 × 10^6)					140(20)		
Tijolo de argila refratária (aluminossilicato)	97(14 × 10^6)					5,2(0,75)		
Cristais de alumina (Al_2O_3)	380(55 × 10^6)					340–1.000(49–145)		
Alumina sinterizada (~ 5% de porosidade)	370(54 × 10^6)					210–340(30–49)		
Porcelana de alumina (90–95% de alumina)	370(54 × 10^6)					340(49)		
Magnésia sinterizada (~5% de porosidade)	210(30 × 10^6)					100(15)		
Tijolo de magnesita (magnésia)	170(25 × 10^6)					28(4)		
Espinélio sinterizado (aluminato de magnésia) (~5% de porosidade)	238(35 × 10^6)					90(13)		
Zircônia estabilizada sinterizada (~5% porosidade)	150(22 × 10^6)					83(12)		
Berília sinterizada (~5% de porosidade)	310(45 × 10^6)					140–280(20–41)		
Carbeto de silício denso (~5% de porosidade)	470(68 × 10^6)					170(25)		
Carbeto de silício quimicamente ligado (~20% de porosidade)	340(49 × 10^6)					14(2)		
Carbeto de boro prensado a quente (~5% de porosidade)	290(42 × 10^6)					340(49)		
Nitrato de boro prensado a quente (~5% de porosidade)	83(12 × 10^6)					48–100(7–15)		
Vidro de sílica	72,4(10,5 × 10^6)					107(16)		
Vidro de borossilicato	69(10 × 10^6)					69(10)		

Apêndice 4B *Continuação*

Material	E [GPa (psi)]	E_{flex} [MPa (ksi)]	E_{Dyn} [MPa (ksi)]	LE [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Resistência à flexão [MPa (ksi)]	Resistência à compressão [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na falha
Polímeros [c]								
Polietileno								
Alta densidade	$0,830(0,12 \times 10^6)$				28(4)			15–100
Baixa densidade	$0,170(0,025 \times 10^6)$				14(2)			90–800
Policloreto de vinila	$2,80(0,40 \times 10^6)$				41(6)			2–30
Polipropileno	$1,40(0,20 \times 10^6)$				34(5)			10–700
Poliestireno	$3,10(0,45 \times 10^6)$				48(7)			1–2
Poliésteres		8.960(1,230)			158(22,9)			2,7
Acrílico (Lucite)	$2,90(0,42 \times 10^6)$				55(8)			5
Poliamidas (náilon 66)	$2,80(0,41 \times 10^6)$	2.830(410)			82,7(12,0)			60
Celuloses	$3,40 - 28,0(0,50 - 4,0 \times 10^6)$				14–55(2–8)			5–40
ABS	$2,10(0,30 \times 10^6)$				28–48(4–7)			20–80
Policarbonatos	$2,40(0,35 \times 10^6)$				62(9)			110
Acetatos	$3,10(0,45 \times 10^6)$	2.830(410)			69(10)			50
Politetrafluoretileno (Teflon)	$0,41(0,060 \times 10^6)$				17(2,5)			100–350
Elastômeros termoplásticos tipo poliéster		585(85)			46(6,7)			400
Fenólicos (fenol-formaldeído)	$6,90(1,0 \times 10^6)$				52(7,5)			0
Uretanos					34(5)			—
Uréia-melamina	$10,0(1,5 \times 10^6)$				48(7)			0
Poliésteres	$6,90(1,0 \times 10^6)$				28(4)			0
Epóxis	$6,90(1,0 \times 10^6)$				69(10)			0
Polibutadieno/poliestireno copolímero								
Vulcanizado	$0,0016(0,23 \times 10^3)$		0,8(0,12)		1,4–3,0(0,20–0,44)			440–600
Vulcanizado com 33% de negro de fumo	$0,003 - 0,006(0,4 - 0,9 \times 10^3)$		8,7(1,3)		17–28(2,5–4,1)			400–600
Poliisopreno								
Vulcanizado	$0,0013(0,19 \times 10^3)$		0,4(0,06)		17–25(2,5–3,6)			750–850
Vulcanizado com 33% de negro de fumo	$0,003 - 0,008(0,44 - 1,2 \times 10^3)$		6,2(0,90)		25–35(3,6–5,1)			550–650
Policloropreno								
Vulcanizado	$0,0016(0,23 \times 10^3)$		0,7(0,10)		25–38(3,6–5,5)			800–1.000
Vulcanizado com 33% de negro de fumo	$0,003 - 0,005(0,4 - 0,7 \times 10^3)$		2,8(0,41)		21–30(3,0–4,4)			500–600
Copolímero poliisobuteno/poliisopreno								
Vulcanizado	$0,0010(0,15 \times 10^3)$		0,4(0,06)		18–21(2,6–3,0)			750–950
Vulcanizado com 33% de negro de fumo	$0.003 - 0,004(0,4 - 0,6 \times 10^3)$		3,6(0,52)		18–21(2,6–3,0)			650–850
Silicones					7(1)			4.000
Fluoreto de vinilideno/hexafluoropropileno					12,4(1,8)			

Apêndice 4B *Continuação*

Material	E [GPa (psi)]	E_{flex} [MPa (ksi)]	E_{Dyn} [MPa (ksi)]	LE [MPa (ksi)]	LRT [MPa (ksi)]	Resistência à flexão [MPa (ksi)]	Resistência à compressão [MPa (ksi)]	Alongamento percentual na falha
Compósitos[d]								
Vidro-E (73,3% vol) em epóxi (carregamento paralelo de fibras contínuas)	$56(8{,}1 \times 10^6)$				1.640(238)	—	—	2.9
Uísquer de Al_2O_3 (14% vol) em epóxi	$41\,(6 \times 10^6)$				779(113)	—	—	—
C (67% vol) em epóxi (carregamento paralelo)	$221(32 \times 10^6)$				1.206(175)	—	—	—
Kevlar (82% vol) em epóxi (carregamento paralelo)	$86(12 \times 10^6)$				1.517(220)	—	—	—
B (70%vol) em epóxi (carregamento paralelo de filamentos contínuos)	$210 - 280(30 - 40 \times 10^6)$				1.400–2.100(200–300)	—	—	—
Al_2O_3 (10% vol) alumínio reforçado por dispersão	—				330(48)	—	—	—
W (50% vol) em cobre (carregamento paralelo de filamentos contínuos)	$260(38 \times 10^6)$				1.100(160)	—	—	—
Partículas de W (50% vol) em cobre	$190(27 \times 10^6)$				380(55)	—	—	—
Uísquer de SiC em Al_2O	—				—	800(116)	—	—
Fibras de SiC em SiC	—				—	750(109)	—	—
Uísqueres de SiC em Si_3N ligado por reação	—				—	900(131)	—	—
Pinheiro-de-douglas, seco em estufa até 12% de 13,4($1{,}95 \times 10^6$ umidade (carregado paralelamente ao grão)					85,5(12.4)	—	49,9(7,24)	—
Pinheiro-de-douglas, seco em estufa até 12% de umidade (carregado perpendicularmente ao grão)	—				—	—	5,5(0,80)	—
Concreto-padrão, água/cimento, razão de 4 (após 28 dias)	—				—	—	41(6,0)	—
Concreto-padrão, água/cimento razão de 4 (após 28 dias) com incorporador de ar	—				—	—	33(4,8)	—

a Da Tabela 6.2.
b Da Tabela 6.5.
c Das tabelas 6.7 e 6.8.
d Da Tabela 14.12.

Apêndice 4C Dados diversos de propriedades mecânicas para materiais de engenharia selecionados

	Razão de Poisson ν	Número de dureza de Brinell	Escala R de dureza Rockwell	Energia de impacto de Charpy [J(pés·lb)]	Energia de impacto de Izod [J(pés·lb)]	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)	Limite de fadiga [MPa(ksi)]
Metais e ligas[a]							
Aço carbono 1040	0,30	235		180(133)			280(41)
Aço carbono						140	
Aço carbono médio						51	
Aço de baixa liga 8630	0,30	220		51(41)			400(58)
Aço inoxidável 304	0,29						170(25)
Aço inoxidável 410		250		34(25)			
Aço ferramenta L2				26(19)			
Aços para rotor (A533; Discalloy)						204–214	
Aços para vaso de pressão (HY130)						170	
Aços de alta resistêcia (HSS)						50–154	
Ferro dúctil	0,29	167		9(7)			
Ferro fundido						6–20	
Metais dúcteis puros (p. ex., Cu, Ni, Ag, Al)						100–350	
Be (metal fril, hc)						4	
Alumínio 3003-H14	0,33	40					62(9)
Chapa de alumínio 2048				10,3(7,6)			
Ligas de alumínio (alta e baixa resistência)						23–45	
Magnésio AZ31B	0,35	73		4,3(3,2)			
Magnésio fundido AM100A	0,35	53		0,8(0,6)			69(10)
Ti–5Al–2,5Sn	0,35	335		23(17)			410(59)
Ti–6Al–4V	0,33						
Ligas de titânio						55–115	
Bronze com alumínio, 9% (liga de cobre)	0,33	165		48(35)			200(29)
Monel 400 (liga de níquel)	0,32	110–150		298(220)			290(42)
Zinco AC41A		91					56(8)
Solda 50:50 (liga de chumbo)		14,5		21,6(15,9)			
Nb–1 Zr (metal refratário)				174(128)			
Liga de ouro dentário (metal precioso)		80–90					

Apêndice 4C *Continuação*

	Razão de Poisson ν	Número de dureza de Brinell	Escala R de dureza Rockwell	Energia de impacto de Charpy [J(pés·lb)]	Energia de impacto de Izod [J(pés·lb)]	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)	Limite de fadiga [MPa(ksi)]
Cerâmicos e vidros[b]							
Al_2O_3	0,26					3–5	
BeO	0,26						
CeO_2	0,27–0,31						
MgO						3	
Cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)	0,31						
Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	0,25						
SiC	0,19					3	
Si_3N_4	0,24					4–5	
TaC	0,24						
TiC	0,19						
TiO_2	0,28						
ZrO_2 parcialmente estabilizada	0,23					9	
ZrO_2 totalmente estabilizada	0,23–0,32						
Cerâmica vítrea ($MgO-Al_2O_3-SiO_2$)	0,24						
Porcelana elétrica						1	
Cimento/concreto, não reforçado						0,2	
Vidro de soda (Na_2O-iO_2)						0,7–0,8	
Vidro de borossilicato	0,20						
Vidro de cordierita	0,26						
Polímeros[c]							
Polietileno							
Alta densidade			40		1,4–16(1–12)	2	
Baixa densidade			10		22(16)	1	
Policloreto de vinila			110		1,4(1)	—	
Polipropileno			90		1,4–15(1–11)	3	
Poliestireno			75		0,4(0,3)	2	
Poliésteres			120		1,4(1)	0,5	40,7(5,9)
Acrílicos (Lucite)			130		0,7(0,5)	—	
Poliamidas (náilon 66)	0,41		121		1,4(1)	3	
Celuloses			50 a 115		3–11(2–8)	—	
ABS			95		1,4–14(1–10)	4	
Policarbonatos			118		19(14)	1,0–2,6	
Acetatos	0,35		120		3(2)	—	31(4,5)
Politetrafluoretileno (Teflon)			70		5(4)	—	
Elastômeros termoplásticos tipo poliéster							
Fenólicos (fenol-formaldeído)			125		0,4(0,3)	—	
Uretanos			—		—	—	
Uréia-melamina			115		0,4(0,3)	—	
Poliésteres			100		0,5(0,4)	—	
Epóxis			90		1,1(0,8)	0,3–0,5	

Apêndice 4C *Continuação*

	Razão de Poisson ν	Número de dureza de Brinell	Escala R de dureza Rockwell	Energia de impacto de Charpy [J(pés·lb)]	Energia de impacto de Izod [J(pés·lb)]	K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)	Limite de fadiga [MPa(ksi)]
Compósitos[d]							
Vidro-E (73,3% vol) em epóxi (carregamento paralelo de fibras contínuas)						42–60	
B (70% vol) em epóxi (carregamento paralelo de filamentos contínuos)						46	
Uísqueres de SiC em Al_2O_3						8,7	
Fibras de SiC em SiC						25,0	
Uísqueres de SiC em Si_3N_4 ligado por reação						20,0	
Pinheiro-de-douglas, seco em estufa até 12% de umidade (carregado paralelamente ao grão)						11–13	
Pinheiro-de-douglas, seco em estufa até 12% de umidade (carregado perpendicularmente ao grão)						0,5–1	
Concreto							
Concreto-padrão, água/cimento, razão de 4 (após 28 dias)						0,2	

[a] Das tabelas 6.4, 6.11, 8.1, 8.3, e 8.4.
[b] Das tabelas 6.6 e 8.3.
[c] Das tabelas 6.7, 6.12, 8.2, e 8.3.
[d] Da Tabela 14.12.

Apêndice 4D Dados de propriedades térmicas para materiais selecionados

	Calor específico[a]	**Coeficiente linear de expansão térmica**[b]			**Condutividade térmica**[c]			
	c_p	α **[mm/(mm·°C) × 10^6]**			k**[J/(s·m·K)]**			
	[J/kg·K]	**27°C**	**527°C**	**0–1000°C**	**27°C**	**100°C**	**527°C**	**1000°C**
Metais[a]								
Alumínio	900	23,2	33,8		237		220	
Cobre	385	16,8	20,0		398		371	
Ouro	129	14,1	16,5		315		292	
Ferro (α)	444				80		43	
Chumbo	159							
Níquel	444	12,7	16,8		91		67	
Prata	237	19,2	23,4		427		389	
Titânio	523				22		20	
Tungstênio	133	4,5	4,8		178		128	
Cerâmicas e vidros[b]								
Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)				5,3		5,9		3,8
Porcelana				6,0		1,7		1,9
Tijolo refratário de argila				5,5		1,1		1,5
Al_2O_3	160			8,8		30		6,3
Espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$)				7,6		15		5,9
MgO	457			13,5		38		7,1
UO_2				10,0				
ZrO_2 (estabilizada)	519			10,0		2,0		2,3
SiC	344			4,7				
TiC						25		5,9
Carbono (diamante)								
Carbono (grafite)	711							
Vidro de sílica				0,5		2,0		2,5
Vidro de sílica de cal de soda				9,0		1,7		
Polímeros[c]								
Náilon 66	1.260–2.090	30–31			2,9			
Fenólico	1.460–1.670	30–45			0,17–0,52			
Polietileno (alta densidade)	1.920–2.300	149–301			0,33			
Polipropileno	1.880	68–104			2,1–2,4			
Politetrafluoretileno (PTFE)	1.050	99			0,24			

[a] Da Tabela 7.1.
[b] Da Tabela 7.2.
[c] Da Tabela 7.4.

Apêndice 5 Propriedades dos materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos

Apêndice 5A Condutividade elétrica de materiais selecionados em temperatura ambiente

Material	**Condutividade, σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)**
Metais e ligas[a]	
Alumínio (temperado)	$35{,}36 \times 10^6$
Cobre (padrão temperado)	$58{,}00 \times 10^6$
Ouro	$41{,}0 \times 10^6$
Ferro (99,9+%)	$10{,}3 \times 10^6$
Chumbo (99,73+%)	$4{,}84 \times 10^6$
Magnésio (99,80%)	$22{,}4 \times 10^6$
Mercúrio	$1{,}04 \times 10^6$
Níquel (99,95% + Co)	$14{,}6 \times 10^6$
Nicromo (66% Ni + Cr e Fe)	$1{,}00 \times 10^6$
Platina (99,99%)	$9{,}43 \times 10^6$
Prata (99,78%)	$62{,}9 \times 10^6$
Aço (fio)	$5{,}71 - 9{,}35 \times 10^6$
Tungstênio	$18{,}1 \times 10^6$
Zinco	$16{,}90 \times 10^6$
Semicondutores[b]	
Silício (alta pureza)	$0{,}40 \times 10^{-3}$
Germânio (alta pureza)	2,0
Arseneto de gálio (alta pureza)	$0{,}17 \times 10^{-6}$
Antimoneto de índio (alta pureza)	17×10^3
Sulfeto de chumbo (alta pureza)	38,4
Cerâmicas, vidros e polímeros[c]	
Óxido de alumínio	$10^{-10} - 10^{-12}$
Vidro de borossilicato	10^{-13}
Polietileno	$10^{-13} - 10^{-15}$
Náilon 66	$10^{-12} - 10^{-13}$

[a] Das tabelas 15.1 e 15.2.
[b] Das tabelas 15.1 e 15.5.
[c] Da Tabela 15.1.

Apêndice 5B Propriedades de alguns semicondutores comuns em temperatura ambiente

Material	Espaçamento entre as bandas de energia, E_g (eV)	Mobilidade do elétron, μ_e [m^2 /(V · s)]	Mobilidade do buraco, μ_h[m^2 /(V · s)]	Densidade de portadores, n_e (= n_h) (m^{-3})
Elementos[a]				
Si	1,107	0,140	0,038	14×10^{15}
Ge	0,66	0,364	0,190	23×10^{18}
Compostos III-V[b]				
AlSb	1,60	0,090	0,040	—
GaP	2,25	0,030	0,015	—
GaAs	1,47	0,720	0,020	$1,4 \times 10^{12}$
GaSb	0,68	0,500	0,100	—
InP	1,27	0,460	0,010	—
InAs	0,36	3,300	0,045	—
InSb	0,17	8,000	0,045	$13,5 \times 10^{21}$
Compostos II-VI[b]				
ZnSe	2,67	0,053	0,002	—
ZnTe	2,26	0,053	0,090	—
CdS	2,59	0,034	0,002	—
CdTe	1,50	0,070	0,007	—
HgTe	0,025	2,200	0,016	—

[a] Da Tabela 15.5.
[b] Da Tabela 17.5.

Apêndice 5C Constante dielétrica e rigidez dielétrica para isolantes selecionados

Material	Constante dielétrica,[a] κ	Rigidez dielétrica,[a] (kV/mm)
Al_2O_3 (99,9%)	10,1	9,1
Al_2O_3 (99,5%)	9,8	9,5
BeO (99,5%)	6,7	10,2
Cordierita	4,1–5,3	2,4–7,9
Náilon 66 – reforçado com 33% de fibras de vidro (seco como moldado)	3,7	20,5
Náilon 66 – reforçado com 33% de fibras de vidro (50% de umidade relativa)	7,8	17,3
Acetal (50% de umidade relativa)	3,7	19,7
Poliéster	3,6	21,7

[a] Da Tabela 15.4.

Apêndice 5D Índice de refração para materiais ópticos selecionados

Material	Índice de refração médio
Cerâmicas e vidros[a]	
Quartzo (SiO_2)	1,55
Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	1,64
Ortoclásio ($KAlSi_3O_8$)	1,525
Albita ($NaAlSi_3O_8$)	1,529
Coríndon (Al_2O_3)	1,76
Periclásio(MgO)	1,74
Espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$)	1,72
Vidro de sílica (SiO_2)	1,458
Vidro de borossilicato	1,47
Vidro de sílica de cal de soda	1,51–1,52
Vidro do ortoclásio	1,51
Vidro da albita	1,49
Polímeros[b]	
Polietileno	
Alta densidade	1,545
Baixa densidade	1,51
Policloreto de vinila	1,54–1,55
Polipropileno	1,47
Poliestireno	1,59
Celuloses	1,46–1,50
Poliamidas (náilon 66)	1,53
Politetrafluoretileno (Teflon)	1,35–1,38
Fenólicos (fenol-formaldeído)	1,47–1,50
Uretanos	1,5–1,6
Epóxis	1,55–1,60
Copolímero de polibutadieno/poliestireno	1,53
Poliisopreno (borracha natural)	1,52
Policloropreno	1,55–1,56

a Da Tabela 16.1.
b Da Tabela 16.2.

Apêndice 5E Dados de propriedades magnéticas para materiais selecionados

Material	Permeabilidade relativa inicial (μ_r em $B \sim 0$)	Perda por histerese (J/m³ por ciclo)	Indução de saturação (Wb/m²)	Produto BH Máximo $(BH)_{máx}$(A·Wb/m³)
Metais e ligas[a]				
Lingote de ferro comercial	250	500	2,16	
Fe–4% Si, aleatório	500	50–150	1,95	
Fe–3% Si, orientado	15.000	35–140	2,00	
Permalloy 45 (45% Ni–55% Fe)	2.700	120	1,60	
Mumetal (75% Ni–5% Cu–2% Cr–18% Fe)	30.000	20	0,80	
Supermalloy (79% Ni–15% Fe–5% Mo)	100.000	2	0,79	
Ligas de ferro amorfas				
(80% Fe–20% B)	—	25	1,56	
(82% Fe–10% B–8% Si)	—	15	1,63	
Samário–cobalto				120.000
Platina–cobalto				70.000
Alnico				36.000
Cerâmicas[b]				
Ferroxcube III ($MnFe_2O_4 - ZnFe_2O_4$)	1.000	-	0,25	-
Vectolite (30% Fe_2O_3–44% Fe_3O_4–26% Cr_2O_3)	-	-	-	6.000

a Das tabelas 18.2 e 18.3.
b De J. F. Shackelford, "Properties of Materials", em *The Electronics Handbook*, J. C. Whitaker(ed.), Flórida: CRC Press, 1996, p. 2326–51.

Apêndice 6 Localizador de caracterização de materiais

As principais ferramentas experimentais para caracterizar a estrutura e a composição química dos materiais de engenharia foram introduzidas no decorrer do texto. Esta tabela oferece um resumo compacto do local em que aparecem essas discussões.

Técnica de caracterização de materiais	**Local**
Difração de raios X	Seção 3.7, p. 69–74
Microscopia óptica	Seção 4.6, p. 93
Microscopia eletrônica (varredura, transmissão e resolução atômica)	Seção 4.6, p. 93–97
Microscopia de varredura por tunelamento (STM) e Microscopia de Força Atômica (AFM)	Seção 4.6, p. 97–98
Análise de superfícies [fluorescência de raios X, espectometria de raios X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia de elétrons Auger (AES) e espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) ou espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)]	Seção 19.11, p. 456–460
Ensaios não-destrutivos (especialmente radiografia e ensaio ultrassônico)	Seção 8.4, p. 186–189

Apêndice 7 Constantes e fatores de conversão

Tabela periódica de elementos

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	VIII	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
1 H 1,008																	2 He 4,003
3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,71	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,4	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,22	78 Pt 195,09	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226,03	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)												

58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lw (260)

Raios atômicos e iônicos de elementos selecionados[a]

Número atômico	Símbolo	Raio atômico (nm)	Íon	Raio iônico (nm)
3	Li	0,152	Li^{+}	0,078
4	Be	0,114	Be^{2+}	0,054
5	B	0,097	B^{3+}	0,02
6	C	0,077	C^{4+}	<0,02
7	N	0,071	N^{5+}	0,01–0,02
8	O	0,060	O^{2-}	0,132
9	F	—	F^{-}	0,133
11	Na	0,186	Na^{+}	0,098
12	Mg	0,160	Mg^{2+}	0,078
13	Al	0,143	Al^{3+}	0,057
14	Si	0,117	Si^{4+}	0,039
15	P	0,109	P^{5+}	0,03–0,04
16	S	0,106	S^{2-}	0,174
17	Cl	0,107	Cl^{-}	0,181
19	K	0,231	K^{+}	0,133
20	Ca	0,197	Ca^{2+}	0,106
21	Sc	0,160	Sc^{2+}	0,083
22	Ti	0,147	Ti^{4+}	0,064
23	V	0,132	V^{4+}	0,061
24	Cr	0,125	Cr^{3+}	0,064
25	Mn	0,112	Mn^{2+}	0,091
26	Fe	0,124	Fe^{2+}	0,087
27	Co	0,125	Co^{2+}	0,082
28	Ni	0,125	Ni^{2+}	0,078
29	Cu	0,128	Cu^{+}	0,096
30	Zn	0,133	Zn^{2+}	0,083
31	Ga	0,135	Ga^{3+}	0,062
32	Ge	0,122	Ge^{4+}	0,044
35	Br	0,119	Br^{-}	0,196
39	Y	0,181	Y^{3+}	0,106
40	Zr	0,158	Zr^{4+}	0,087
41	Nb	0,143	Nb^{4+}	0,074
42	Mo	0,136	Mo^{4+}	0,068
46	Pd	0,137	Pd^{2+}	0,050
47	Ag	0,144	Ag^{+}	0,113
48	Cd	0,150	Cd^{2+}	0,103
50	Sn	0,158	Sn^{4+}	0,074
53	I	0,136	I^{-}	0,220
55	Cs	0,265	Cs^{+}	0,165
56	Ba	0,217	Ba^{2+}	0,143
74	W	0,137	W^{4+}	0,068
78	Pt	0,138	Pt^{2+}	0,052
79	Au	0,144	Au^{+}	0,137
80	Hg	0,150	Hg^{2+}	0,112
82	Pb	0,175	Pb^{2+}	0,132
92	U	0,138	U^{4+}	0,105

[a] Para uma listagem completa, veja o Apêndice 2.

Dados físicos e químicos de elementos selecionados[a]

Número atômico	Elemento	Símbolo	Massa atômica (uma)	Densidade do sólido (a 20°C) ($\times 10^6$ g/m^3 = g/cm^3)	Estrutura cristalina (a 20ºC)	Ponto de fusão (°C)	Número atômico
1	Hidrogênio	H	1,008			– 259,34 (P.T.)	1
2	Hélio	He	4,003			– 271,69	2
3	Lítio	Li	6,941	0,533	ccc	180,6	3
4	Berílio	Be	9,012	1,85	hc	1.289	4
5	Boro	B	10,81	2,47		2.092	5
6	Carbono	C	12,01	2,27	hex.	3.826 (P.S)	6
7	Nitrogênio	N	14,01			– 210,0042 (P.T.)	7
8	Oxigênio	O	16,00			– 218,789 (P.T.)	8
9	Flúor	F	19,00			– 219,67 (P.T.)	9
10	Neônio	Ne	20,18			– 248,587 (P.T.)	10
11	Sódio	Na	22,99	0,966	ccc	97,8	11
12	Magnésio	Mg	24,31	1,74	hc	650	12
13	Alumínio	Al	26,98	2,70	cfc	660,452	13
14	Silício	Si	28,09	2,33	cub. diamante	1.414	14
15	Fósforo	P	30,97	1,82 (branco)	orto.	44,14 (branco)	15
16	Enxofre	S	32,06	2,09	orto.	115,22	16
17	Cloro	Cl	35,45			– 100,97 (P.T.)	17
18	Argônio	Ar	39,95			– 189,352 (P.T.)	18
19	Potássio	K	39,10	0,862	ccc	63,71	19
20	Cálcio	Ca	40,08	1,53	cfc	842	20
21	Escândio	Sc	44,96	2,99	cfc	1.541	21
22	Titânio	Ti	47,90	4,51	hc	1.670	22
23	Vanádio	V	50,94	6,09	ccc	1.910	23
24	Cromo	Cr	52,00	7,19	ccc	1.863	24
25	Manganês	Mn	54,94	7,47	cúbica	1.246	25
26	Ferro	Fe	55,85	7,87	ccc	1.538	26
27	Cobalto	Co	58,93	8,8	hc	1.495	27
28	Níquel	Ni	58,71	8,91	cfc	1.455	28
29	Cobre	Cu	63,55	8,93	cfc	1.084,87	29
30	Zinco	Zn	65,38	7,13	hc	419,58	30
31	Gálio	Ga	69,72	5,91	orto.	29,7741 (P.T.)	31
32	Germânio	Ge	72,59	5,32	cub. diamante	938,3	32
33	Arsênio	As	74,92	5,78	romb.	603 (P.S.)	33
34	Selênio	Se	78,96	4,81	hex.	221	34
35	Bromo	Br	79,90			– 7,25 (P.T.)	35
36	Criptônio	Kr	83,80			– 157,385	36
37	Rubídio	Rb	85,47	1,53	ccc	39,48	37
38	Estrôncio	Sr	87,62	2,58	cfc	769	38
39	Ítrio	Y	88,91	4,48	hc	1.522	39
40	Zircônio	Zr	91,22	6,51	hc	1.855	40
41	Nióbio	Nb	92,91	8,58	ccc	2.469	41
42	Molibdênio	Mo	95,94	10,22	ccc	2.623	42
43	Tecnécio	Tc	98,91	11,50	hc	2.204	43
44	Rutênio	Ru	101,07	12,36	hc	2.334	44
45	Ródio	Rh	102,91	12,42	cfc	1.963	45
46	Paládio	Pd	106,4	12,00	cfc	1.555	46
47	Prata	Ag	107,87	10,50	cfc	961,93	47
48	Cádmio	Cd	112,4	8,65	hc	321,108	48
49	Índio	In	114,82	7,29	tfc	156,634	49
50	Estanho	Sn	118,69	7,29	tcc	231,9681	50
51	Antimônio	Sb	121,75	6,69	romb.	630,755	51
52	Telúrio	Te	127,60	6,25	hex.	449,57	52
53	Iodo	I	126,90	4,95	orto.	113,6 (P.T.)	53
54	Xenônio	Xe	131,30			– 111,7582 (P.T.)	54

Número atômico	Elemento	Símbolo	Massa atômica (uma)	Densidade do sólido (a 20° C) ($\times 10^6$ g/m^3 = g/cm^3)	Estrutura cristalina (a 20 ºC)	Ponto de fusão (°C)	Número atômico
55	Césio	Cs	132,91	1,91 (–10°)	ccc	28,39	55
56	Bário	Ba	137,33	3,59	ccc	729	56
57	Lantânio	La	138,91	6,17	hex.	918	57
58	Cério	Ce	140,12	6,77	cfc	798	58
59	Praseodímio	Pr	140,91	6,78	hex.	931	59
60	Neodímio	Nd	144,24	7,00	hex.	1.021	60
61	Promécio	Pm	(145)		hex.	1.042	61
62	Samário	Sm	150,40	7,54	romb.	1.074	62
63	Európio	Eu	151,96	5,25	ccc	822	63
64	Gadolínio	Gd	157,25	7,87	hc	1.313	64
65	Térbio	Tb	158,93	8,27	hc	1.356	65
66	Disprósio	Dy	162,50	8,53	hc	1.412	66
67	Hólmio	Ho	164,93	8,80	hc	1.474	67
68	Érbio	Er	167,26	9,04	hc	1.529	68
69	Túlio	Tm	168,93	9,33	hc	1.545	69
70	Itérbio	Yb	173,04	6,97	cfc	819	70
71	Lutécio	Lu	174,97	9,84	hc	1.663	71
72	Háfnio	Hf	178,49	13,28	hc	2.231	72
73	Tântalo	Ta	180,95	16,67	ccc	3.020	73
74	Tungstênio	W	183,85	19,25	ccc	3.422	74
75	Rênio	Re	186,20	21,02	hc	3.186	75
76	Ósmio	Os	190,20	22,58	hc	3.033	76
77	Irídio	Ir	192,22	22,55	cfc	2.447	77
78	Platina	Pt	195,09	21,44	cfc	1.769,0	78
79	Ouro	Au	196,97	19,28	cfc	1.064,43	79
80	Mercúrio	Hg	200,59			– 38,836	80
81	Tálio	Tl	204,37	11,87	hc	304	81
82	Chumbo	Pb	207,20	11,34	cfc	327,502	82
83	Bismuto	Bi	208,98	9,80	romb.	271,442	83
92	Urânio	U	238,03	19,05	orto.	1.135	92

[a] Para uma listagem completa, veja o Apêndice 1.

Glossário

A seguir estão as definições das principais palavras que apareceram ao final de cada capítulo.

absorção Processo usado para capturar oxigênio e removê-lo de uma região de uma lâmina (wafer) de silício, onde o circuito do dispositivo é desenvolvido.

absorção extrínseca Captura de oxigênio em um dispositivo de silício pelo uso de defeitos mecânicos para produzir discordâncias como 'sítios de captura'.

absorção intrínseca Captura do oxigênio em um dispositivo de silício pelo tratamento térmico da lâmina (wafer) de silício para formar precipitados de SiO_2 abaixo da região superficial onde o circuito integrado está sendo desenvolvido.

aço Liga ferrosa com até aproximadamente 2,0% p carbono.

aço carbono Liga ferrosa com nível de impureza nominal e carbono como principal variável de composição.

aço de alta liga Liga ferrosa com a adição de mais de 5% p de elementos que não o carbono.

aço de alta resistência e liga baixa (ARBL) Aço com resistência relativamente alta, mas com adição significativamente menor que 5% p de elementos de liga que não o carbono.

aço de baixa liga Liga ferrosa com a adição de menos de 5% p de elementos de liga diferentes do carbono.

aço ferramenta Liga ferrosa usada para cortar, formar e modelar outro material.

aço galvanizado Aço com um revestimento de zinco para fins de proteção contra corrosão.

aço inoxidável Liga ferrosa resistente à ferrugem, devido principalmente à adição de cromo.

aço inoxidável endurecido por precipitação Liga ferrosa resistente à corrosão, que foi fortalecida pelo endurecimento por precipitação.

aço inoxidável ferrítico Liga ferrosa resistente à corrosão com uma fase cúbica de corpo centrado (α) predominante.

aço inoxidável martensítico Liga ferrosa resistente à corrosão com uma fase martensítica predominante.

aditivo Material acrescentado a um polímero para fornecer características específicas.

aerosol Partícula transportada pelo ar.

agregado Fase dispersa não-fibrosa em um compósito. Refere-se, especificamente, a areia e brita dispersas no concreto.

alumínio anodizado Liga de alumínio com uma camada protetora de Al_2O_3.

amplificador Dispositivo eletrônico para aumentar a corrente.

análise de falha Metodologia sistemática para caracterizar a falha de materiais de engenharia.

análise superficial Técnica como a espectroscopia de elétrons Auger, na qual as primeiras camadas atômicas da superfície do material são analisadas quimicamente.

ângulo de Bragg Ângulo relativo a um plano cristalino do qual ocorre a difração de raios X. (Veja a Figura 3.35.)

ângulo de difração Dobro do ângulo de Bragg. (Veja a Figura 3.36.)

ângulo de ligação Ângulo formado por três átomos adjacentes, ligados direcionalmente.

ânion Íon carregado negativamente.

anisotrópico Possui propriedades que variam com a direção.

anodo de sacrifício Uso de um material menos nobre para proteger um metal estrutural contra corrosão. (Veja a Figura 19.17.)

anodo Eletrodo em uma célula eletroquímica que se oxida, liberando elétrons para um circuito externo.

aquecimento Joule Aquecimento de um material devido à resistência ao fluxo de corrente elétrica. Fonte de perda de energia nos materiais ferromagnéticos.

argila Solo fino, composto principalmente de minerais de aluminossilicato aquoso.

arquitetura em escala atômica Arranjo estrutural dos átomos em um material de engenharia.

arquitetura em escala microscópica Arranjo estrutural das diversas fases em um material de engenharia.

atático Alteração irregular dos grupos laterais ao longo de uma molécula polimérica. (Veja a Figura 13.11.)

ativação térmica Processo em escala atômica no qual uma barreira de energia é vencida pela energia térmica.

átomo-grama Número de Avogadro de átomos de determinado elemento.

atração coulombiana Tendência para a ligação entre espécies com cargas opostas.

austêmpera Tratamento térmico de um aço que envolve a manutenção em uma temperatura pouco acima do intervalo de transformação martensítica por tempo suficiente para formar completamente a bainita. (Veja a Figura 10.20.)

austenita Fase cúbica de facecentrada (γ) do ferro ou aço.

autodifusão Migração em escala atômica de uma espécie na própria fase.

avaliação de ciclo de vida (LCA) Avaliação do início ao fim dos impactos ambientais e energéticos do projeto de determinado produto.

avaliação de impacto ambiental (AIA) Avaliação do impacto em potencial das emissões associadas a um processo de engenharia para fins de identificação dos principais problemas.

bainita Microestrutura tipo agulha, extremamente fina, de ferrita e cementita. (Veja a Figura 10.9.)

banda de condução Banda de energias eletrônicas em um sólido associada a um nível de energia não-ocupado em um átomo isolado. Um elétron em um semicondutor se torna um portador de carga através da promoção para essa banda.

banda de energia Banda de energias eletrônicas em um sólido associada a um nível de energia em um átomo isolado.

banda de valência Banda de energias eletrônicas em um sólido associada aos elétrons de valência de um átomo isolado.

base Região intermediária entre emissor e coletor em um transistor.

bifuncional Polímero com dois locais de reação para cada mero, resultando em uma estrutura molecular linear.

biomaterial Material preparado, criado para aplicação biológica ou médica.

blenda de zinco Estrutura cristalina composta, conforme ilustrada na Figura 3.24.

blenda Mistura polimérica em escala molecular. (Veja a Figura 13.4.)

bola de bucky Apelido da molécula de buckminsterfullereno, C_{60}.

borracha Comportamento mecânico associado a um polímero logo acima de sua temperatura de transição vítrea. (Veja a Figura 6.44.)

brilho superficial Condição de reflexão especular, ao invés de difusa, de determinada superfície.

buckminsterfullereno Molécula de carbono que recebe o nome de R. Buckminster Fuller, inventor do domo geodésico, semelhante ao fulereno original, C_{60}.

buraco Ausência de elétrons em uma nuvem eletrônica. Portador de carga com uma carga positiva efetiva.

calcogenetos Composto que contém S, Se ou Te.

calor específico Quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma unidade de massa do material em 1 K (= 1°C). (Veja também *capacidade térmica*.)

camada orbital Conjunto de elétrons em determinado orbital.

câmera de Laue Dispositivo para obter um padrão de difração de raios X de um monocristal. (Veja a Figura 3.38.)

caminhos aleatórios Migração atomística na qual a direção de cada etapa é selecionada aleatoriamente dentre todas as orientações possíveis. (Veja a Figura 5.6.)

campo coercivo Magnitude de um campo elétrico reverso necessária para retornar a zero a polarização de um material ferroelétrico polarizado. Além disso, a magnitude de um campo magnético reverso necessária para retornar a zero a indução de um material ferromagnético magnetizado.

campo de fase Região de um diagrama de fase que corresponde à existência de determinada fase.

campo magnético Região de atração física produzida por uma corrente elétrica. (Veja a Figura 18.1.)

campo magnético crítico Campo acima do qual um material deixa de ser supercondutor.

capacidade térmica Quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um átomo-grama (para elementos) ou um mol (para compósitos) em 1 K (= 1°C). (Veja também *calor específico*.)

capacitor Dispositivo elétrico envolvendo dois eletrodos separados por um dielétrico.

característica de ligação mista Possui mais de um tipo de ligação atômica (por exemplo, ligação covalente e secundária no polietileno).

carbonetação Difusão de átomos de carbono através da superfície do aço para fins de endurecimento da liga.

carga Quantidade de portadores positivos ou negativos.

cátion Íon carregado positivamente.

catodo Eletrodo em uma célula eletroquímica que aceita elétrons de um circuito externo.

caulinita Estrutura cristalina de silicato, conforme ilustrada na Figura 3.16.

cavitação Forma de dano por desgaste associado à quebra de uma bolha em um líquido adjacente.

célula de concentração Veja *célula de concentração iônica*.

célula de concentração de oxigênio Célula eletromecânica na qual a corrosão e a corrente elétrica associada se devem a uma diferença nas concentrações de oxigênio gasoso.

célula de concentração iônica Célula eletroquímica na qual a corrosão e a corrente elétrica associada são devidas a uma diferença na concentração iônica.

célula de efusão Forno aquecido resistivamente que fornece uma fonte de átomos (ou moléculas) para um processo de deposição.

célula de Knudsen Veja *célula de efusão*.

célula de tensão Célula eletroquímica na qual a corrosão pode ocorrer devido à presença de variações no grau de tensão mecânica dentro de uma amostra metálica.

célula eletroquímica Sistema que fornece reações para eletrodos anódicos e catódicos conectados.

célula galvânica Célula eletroquímica na qual a corrosão e a corrente elétrica associada são devidas ao contato de dois metais diferentes.

célula longitudinal Característica microestrutural tubular da madeira, alinhada com o eixo vertical da árvore.

célula radial Célula da madeira que se estende radicalmente para fora do centro do tronco da árvore.

célula unitária Unidade estrutural que é repetida por translação na formação de uma estrutura cristalina.

célula unitária não-primitiva Veja *não-primitivo*.

célula unitária primitiva Veja *primitivo*.

cerâmica Material de engenharia não-metálico, inorgânico.

cerâmica cristalina Material cerâmico com uma estrutura atômica predominantemente cristalina.

cerâmica de óxido não-silicato Material cerâmico composto predominantemente de um composto óxido diferente de sílica.

cerâmica eletrônica Material cerâmico com aplicações em engenharia predominantemente baseadas em suas propriedades eletrônicas.

cerâmica magnética Veja *ímã cerâmico*.

cerâmica não-óxida Material cerâmico composto predominantemente de um componente que não o óxido.

cerâmica nuclear Material cerâmico com aplicação em engenharia, principalmente na indústria nuclear.

cerâmica queimada Material cerâmico após processamento em uma temperatura suficientemente alta para retirar quaisquer compostos voláteis e permitir mecanismos de endurecimento necessários, como a sinterização.

cerâmica vítrea Cerâmica microgranulada, cristalina, produzida pela devitrificação controlada de um vidro.

cermet Compósito de metal–cerâmica.

chip Fina fatia de semicondutor cristalino sobre a qual o circuito elétrico é produzido por difusão controlada.

choque térmico Fratura (parcial ou completa) de um material em conseqüência de uma mudança de temperatura (normalmente, um resfriamento repentino).

ciclo de histerese Gráfico no qual a curva de uma propriedade do material (por exemplo, indução) não volta sobre si própria ao se inverter uma variável independente (por exemplo, a intensidade de campo magnético).

cimento Material de matriz (normalmente, um aluminossilicato de cálcio) no concreto, um compósito agregado.

cimento portland Aluminossilicato de cálcio usado como matriz para o agregado no concreto.

cinética Ciência das transformações de fase dependentes do tempo.

circuito integrado (CI) Circuito elétrico produzido pela aplicação de padrões precisos de dopantes tipo *n* e tipo *p* difusíveis para gerar diversos elementos dentro de um chip monocristalino.

cloreto de césio Estrutura cristalina composta simples, conforme ilustrada na Figura 3.8.

cloreto de sódio Estrutura cristalina composta simples, ilustrada na Figura 3.9.

coeficiente de acoplamento piezoelétrico Fração da energia mecânica convertida em energia elétrica por um transdutor piezoelétrico.

coeficiente de desgaste Propriedade mecânica que representa a probabilidade de formação de um fragmento por desgaste adesivo. (Veja a Equação 19.20.)

coeficiente de difusão (difusividade) Constante de proporcionalidade na relação entre fluxo e gradiente de concentração, conforme definido na Equação 5.8.

coeficiente de segregação Razão entre as concentrações de impureza de saturação para as fases de solução sólida e líquida, conforme definidas pela Equação 17.9.

coeficiente de temperatura da resistividade Coeficiente que indica a influência da temperatura na resistividade de um metal. (Veja a Equação 15.9.)

coeficiente linear de expansão térmica Parâmetro de material que indica a mudança dimensional em função do aumento de temperatura. (Veja a Equação 7.4.)

coerente Fonte de luz na qual as ondas de luz estão em fase.

coletor Região em um transistor que recebe portadores de carga.

compartilhamento de elétrons Base da ligação covalente.

componente Substância química distinta (Por exemplo, Al ou Al_2O_3).

comportamento de Arrhenius Possui uma propriedade (como difusividade) que segue a equação de Arrhenius.

composição eutética Composição associada à temperatura mínima na qual um sistema binário está totalmente fundido. (Veja a Figura 9.11.)

compósito Material composto de uma combinação em escala microscópica de materiais individuais a partir das categorias de metais, cerâmicas (e vidros) e polímeros.

compósito agregado Material reforçado com uma fase de particulados dispersos (em vez de uma fase fibrosa).

compósito carbono-carbono Sistema de compósito avançado com módulo e resistência especialmente altos.

compósito com matriz cerâmica Material compósito no qual a fase de reforço é dispersa em uma cerâmica.

compósito de matriz de polímero Material compósito no qual a fase de reforço está dispersa em um polímero.

compósito estrutural Veja *estrutura tipo favo de mel*.

compósito metal–matriz Material compósito no qual a fase de reforço está dispersa em um metal.

compósito particulado Material compósito com partículas dispersas relativamente grandes (pelo menos vários micra de diâmetro) e em uma concentração maior que 25% vol.

compósito reforçado com fibra Material reforçado com uma fase fibrosa.

compósitos avançados Compósitos reforçados com fibra sintética de módulo relativamente alto. O módulo da fibra geralmente é mais alto que o do vidro-E.

composto II-VI Composto químico entre um elemento metálico no grupo II e um elemento não-metálico no grupo VI da tabela periódica. Muitos desses compostos são semicondutores.

composto III-V Composto químico entre um elemento metálico do grupo III e um elemento não-metálico no grupo V da tabela periódica. Muitos desses compostos são semicondutores.

composto intermediário Composto químico formado entre dois componentes em um sistema binário.

composto não-estequiométrico Composto químico no qual variações na carga iônica levam a variações na razão entre os elementos químicos (por exemplo, $Fe_{1-x}O$).

compressão isostática a quente (HIP) Técnica de metalurgia do pó que combina alta temperatura e pressão de conformação isostática.

comprimento da raiz quadrada da média Distância de separação entre as extremidades de uma molécula polimérica enrolada aleatoriamente. (Veja a Equação 13.4 e a Figura 13.9.)

comprimento estendido Comprimento de uma molécula polimérica que é estendida até a forma mais reta possível. (Veja a Figura 13.10.)

comprimento molecular Comprimento de uma molécula polimérica expresso de uma entre duas maneiras. (Veja *comprimento estendido* e *comprimento da raiz quadrada da média*.)

concreto Compósito composto de agregado, cimento, água e, em alguns casos, misturas.

concreto protendido Compósito agregado (concreto) no qual barras de aço foram embutidas antes da deposição do cimento. A liberação da tensão nas barras após o concreto endurecer coloca o material sob uma tensão residual compressiva. Em conseqüência, o material é mais resistente a trincas.

condução elétrica Possui uma condutividade mensurável devido ao movimento de qualquer tipo de portador de carga.

condução eletrônica Possui uma condutividade mensurável devida, especificamente, ao movimento de elétrons.

condutividade Recíproco da resistividade elétrica.

condutividade térmica Constante de proporcionalidade na relação entre a taxa de transferência de calor e o gradiente de temperatura, definida na Equação 7.5.

condutor Material com um nível substancial de condução elétrica (por exemplo, uma condutividade maior que $10^{+4}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$).

conformação superplástica Técnica para conformar peças de metal de forma complexa a partir de certas ligas microgranuladas em temperaturas elevadas.

constante de rede Comprimento da aresta da célula unitária e/ou ângulo entre eixos cristalográficos.

constante dielétrica Fator pelo qual a capacitância de um capacitor de placas paralelas é aumentada inserindo-se um dielétrico no lugar do vácuo.

constante pré-exponencial Termo independente da temperatura que aparece antes do termo exponencial na equação de Arrhenius. (Veja a Equação 5.1.)

contorno de grão Região de divergência entre dois grãos adjacentes em uma microestrutura policristalina.

contorno gêmeo ou de macla Defeito planar que separa duas regiões cristalinas que são estruturalmente imagens espelho uma da outra. (Veja a Figura 4.15.)

contorno inclinado Contorno de grão associado à inclinação de uma direção cristalográfica comum em dois grãos adjacentes. (Veja a Figura 4.19.)

copolímero de enxerto Combinação de componentes poliméricos na qual um ou mais componentes são enxertados em uma cadeia polimérica principal.

copolímero em bloco Combinação de componentes poliméricos em ‘blocos’ ao longo de uma única cadeia molecular. (Veja a Figura 13.3.)

copolímero em rede Combinação tipo liga de polímeros com uma estrutura geral em rede, ao invés de linear.

copolímero Resultado semelhante a uma liga da polimerização de uma solução de diferentes tipos de monômeros.

cor Sensação visual associada a diversas partes do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda entre 400 e 700 nm.

corante Aditivo para fornecer cor a um polímero.

coríndon Estrutura cristalina composta, conforme ilustrada na Figura 3.13.

corrente Fluxo de portadores de carga em um circuito elétrico.

corrente parasita Corrente elétrica flutuante em um condutor. Uma fonte de perda de energia em aplicações de AC dos ímãs.

corroer Perder material para uma solução ao redor em um processo eletroquímico.

corrosão Dissolução de um metal em um ambiente aquoso.

corrosão aquosa Dissolução de um metal em um ambiente baseado em água.

corrosão galvânica Corrosão produzida pela força eletromotriz associada a dois metais diferentes.

couros Comportamento mecânico associado a um polímero próximo de sua temperatura de transição vítrea. (Veja a Figura 6.44.)

crescimento de cristal Técnicas de processamento para produzir monocristais, resumidas na Tabela 17.7.

crescimento de grãos Aumento no tamanho médio dos grãos de uma microestrutura policristalina devido à difusão em estado sólido.

crescimento em cadeia Processo de polimerização que envolve uma rápida reação em cadeia de monômeros quimicamente ativados.

crescimento em etapas Processo de polimerização que envolve reações químicas individuais entre pares de monômeros reativos.

cristalino Possui átomos constituintes empilhados em um padrão regular, repetitivo.

cristobalita Estrutura cristalina composta, conforme ilustrada na Figura 3.11.

cúbica do diamante Estrutura cristalina importante para sólidos elementares, ligados covalentemente, conforme ilustrado na Figura 3.23.

cúbico O mais simples dos sete sistemas cristalinos. (Veja a Tabela 3.1.)

cúbico compacto (CC) Veja *cúbico de face centrada*.

cúbico de corpo centrado Arranjo atômico comum para metais, conforme ilustrado na Figura 3.4.

cúbico de face centrada (cfc) Arranjo atômico comum em metais, ilustrado na Figura 3.5.

curva de fadiga Gráfico característico de tensão *versus* número de ciclos para falha. (Veja a Figura 8.10.)

curva de fluência Gráfico característico da tensão *versus* tempo para um material que sofre deformação por fluência. (Veja a Figura 6.31.)

defeito Frenkel Combinação de defeitos por lacunas e interstícios, conforme ilustrado na Figura 4.9.

defeito linear Desordem unidimensional em uma estrutura cristalina, associada, principalmente, à deformação mecânica. (Veja também *discordância*.)

defeito planar Desordem bidimensional em uma estrutura cristalina (por exemplo, um contorno de grão).

defeito pontual Desordem de dimensão zero em uma estrutura cristalina, associada, principalmente, à difusão em estado sólido.

defeito Schottky Par de lacunas de íons com cargas opostas. (Veja a Figura 4.9.)

deformação cisalhamento Deslocamento elástico produzido por uma carga de cisalhamento pura. (Veja a Equação 6.7.)

deformação de engenharia Aumento no comprimento da amostra sob determinada carga dividido pelo comprimento original (sem tensão).

deformação elástica Deformação temporária associada ao estiramento de ligações atômicas. (Veja a Figura 6.18.)

deformação plástica Deformação permanente associada à distorção e reformação de ligações atômicas.

deformação viscoelástica Comportamento mecânico que envolve características tipo fluido (viscosa) e tipo sólido (elástica).

deformação viscosa Comportamento mecânico tipo líquido associado a vidros e polímeros acima de suas temperaturas de transição vítrea.

densidade de carga Número de portadores de carga por unidade de volume.

densidade de corrente crítica Fluxo de corrente no qual um material deixa de ser supercondutor.

densidade de fluxo Magnitude da indução magnética.

densidade eletrônica Concentração de carga negativa em um orbital eletrônico.

densidade linear Número de átomos por unidade de comprimento ao longo de determinada direção em uma estrutura cristalina.

densidade planar Número de átomos por unidade de área em determinado plano de uma estrutura cristalina.

deposição de vapores químicos Produção de finas camadas de materiais na fabricação de circuitos integrados, por meio de reações químicas específicas.

deposição de vapores Técnica de processamento para dispositivos semicondutores, que envolve a deposição de material a partir da fase vapor.

descolamento Encurvamento e escamação de uma cobertura de óxido em um metal devido a grandes tensões compressivas.

desenvolvimento microestrutural Mudanças na composição e distribuição de fases em uma mucroestrutura do material como resultado histórico térmico.

desgaste Remoção de material superficial em conseqüência de ação mecânica.

desgaste abrasivo Desgaste que ocorre quando uma superfície áspera e dura desliza sobre uma superfície mais macia. Sulcos e partículas de desgaste se formam na superfície mais macia.

desgaste adesivo Desgaste que ocorre quando as superfícies lisas deslizam uma sobre a outra. Fragmentos são arrastados de uma superfície e aderem à outra.

desgaste corrosivo Desgaste que ocorre com o deslizamento em um ambiente corrosivo.

desgaste por fadiga da superfície Desgaste que ocorre durante deslizamento e rolagem repetida de um material sobre uma trilha.

devitrificação controlada Técnica de processamento para cerâmica vítrea na qual um vidro é transformado em uma cerâmica microgranulada cristalina.

devitrificado Cristalizado. (Em referência a um material inicialmente em estado vítreo.)

diagrama binário Diagrama de fases com dois componentes.

diagrama de fases Representação gráfica das variáveis de estado associadas às microestruturas.

diagrama de transformação isotérmica Veja *Diagrama TTT*.

diagrama de transformação por resfriamento contínuo (CCT) Gráfico do percentual transformado de uma fase sob condições não isotérmicas que usa como eixos temperatura e tempo.

diagrama eutético Diagrama de fases binário com a reação eutética característica.

diagrama eutetóide Diagrama de fases binário com a reação eutetóide (Equação 9.4). (Veja a Figura 9.18.)

diagrama geral Diagrama de fases binário que contém mais de um dos tipos simples de reações descritas na Seção 9.2.

diagrama peritético Diagrama de fases binário com a reação peritética (Equação 9.5.). (Veja a Figura 9.22.)

diagrama polar Gráfico da intensidade da luz refletida de uma superfície. (Veja a Figura 16.7.)

diagrama TTT Gráfico do tempo necessário para alcançar determinada transformação percentual em determinada temperatura. (Veja a Figura 10.6.)

diamagnetismo Comportamento magnético associado a uma permeabilidade relativa ligeiramente menor que um.

dielétrico Material eletricamente isolante.

diferença de potencial Diferença no potencial elétrico.

diferença de potencial imposta Método de proteção contra corrosão no qual uma diferença de potencial externa é usada para se opor àquela devida a uma reação eletroquímica.

difração de raios X Espalhamento reforçado de fótons de raios X por uma estrutura atômica. A lei de Bragg indica a informação estrutural disponível a partir desse fenômeno.

difratômetro Dispositivo de varredura eletromecânica para a obtenção de um padrão de difração de raios X de uma amostra em pó.

difusão Movimento de átomos ou moléculas de uma área com concentração maior para uma área com concentração menor.

difusão em contornos de grão Fluxo atômico aumentado ao longo da estrutura relativamente aberta da região dos contornos de grão.

difusão em estado estacionário Transporte de massa que não se altera com o tempo.

difusão em superfície Fluxo atômico aumentado ao longo da estrutura relativamente aberta da superfície de um material.

difusão em volume Fluxo atômico dentro da estrutura cristalina de um material por meio de algum mecanismo de defeitos.

diodo Dispositivo eletrônico simples, que limita o fluxo de corrente a uma aplicação de tensão positiva (polarização direta).

diodo emissor de luz Dispositivo eletro-óptico ilustrado na Figura 20.22.

dipolo Distribuição assimétrica de carga positiva e negativa associada à ligação secundária, ou orientação norte-sul de um ímã.

dipolo induzido Separação de centros de carga positiva e negativa em um átomo devido à atração coulombiana de um átomo adjacente.

dipolo permanente Estrutura molecular com uma separação inerente dos centros de carga positiva e negativa.

direção na rede Direção em uma rede cristalográfica. (Veja a notação-padrão na Figura 3.28.)

discordância Defeito linear em um sólido cristalino.

discordância aresta Defeito linear com o vetor de Burgers perpendicular à linha da discordância.

discordância de contorno de grão (GBD) Defeito linear dentro de um contorno de grão, que separa regiões de boa correspondência.

discordância espiral Defeito linear com o vetor de Burgers paralelo à linha de discordância.

discordância mista Discordância com característica de aresta e espiral. (Veja a Figura 4.13.)

dispositivo Projeto eletrônico funcional (por exemplo, o transistor).

distribuição de Maxwell–Boltzmann Descrição da distribuição relativa das energias moleculares em um gás.

domínio Região microscópica de alinhamento de dipolo elétrico (em um material ferroelétrico) ou alinhamento de momento magnético comum (em um material ferromagnético).

dopante Impureza adicionada propositalmente a um semicondutor extrínseco.

dreno Região em um transistor de efeito de campo que recebe portadores de carta.

dúctil Deformável.

ductilidade Deformabilidade. (O alongamento percentual na falha é uma medida quantitativa.)

dureza Resistência de um material à penetração.

dureza de Rockwell Parâmetro mecânico comum, conforme definido na Tabela 6.10.

efeito de Hall Deflexão lateral dos portadores de carga (e diferença de potencial resultante) associada à aplicação de um campo magnético perpendicular a uma corrente elétrica.

efeito piezoelétrico Produção de uma diferença de potencial mensurável em um material como resultado da aplicação de uma tensão mecânica.

efeito piezoelétrico reverso Produção de uma variação de espessura em um material em conseqüência da aplicação de uma diferença de potencial elétrico.

efeito Seebeck Surgimento de uma diferença de potencial induzida em um circuito elétrico simples em conseqüência de uma diferença de temperatura.

elastômero Polímero com um platô de borracha pronunciado em seu gráfico de módulo de elasticidade em função da temperatura.

elastômero termoplástico Polímero tipo compósito com domínios rígidos, elastoméricos, em uma matriz relativamente mole de um polímero cristalino, termoplástico.

elemento Espécie química fundamental, resumida na tabela periódica.

eletricamente polarizado Material policristalino que possui uma única orientação cristalina devida ao alinhamento do pó inicial sob um campo elétrico forte.

eletrodeposição Deposição de metal no catodo de uma célula eletroquímica.

eletroluminescência Luminescência causada por elétrons.

elétron Partícula subatômica carregada negativamente em uma órbita em torno de um núcleo carregado positivamente.

elétron de condução Portador de carga negativa em um semicondutor. (Veja também *banda de condução*.)

elétron de valência Elétron do orbital exterior que faz parte da ligação atômica. Em um semicondutor, um elétron na banda de valência.

elétron delocalizado Elétron com igual probabilidade de estar associado a qualquer um de um grande número de átomos adjacentes.

elétron livre Elétron condutor em um metal.

eletronegatividade Capacidade de um átomo atrair elétrons para si.

elétrons Auger Elétron secundário com uma energia característica, que fornece uma base para identificação química. (Veja a Figura 19.31.)

emissão de raios X induzida por próton Análise química pelo uso de fótons de raios X característicos, produzidos pela exposição a prótons de alta energia.

emissor Região em um transistor que serve como fonte de portadores de carga.

emparelhamento de spins antiparalelos O alinhamento dos momentos magnéticos atômicos em direções opostas nos materiais ferromagnéticos.

enchimento Aditivo relativamente inerte para polímeros, que fornece estabilidade dimensional e custo reduzido.

endurecibilidade Capacidade relativa de um aço ser endurecido por têmpera.

endurecimento por encruamento Endurecimento de uma liga metálica pela deformação (devido ao aumento na restrição do movimento de discordâncias pelo conjunto de discordâncias cada vez mais denso).

endurecimento por envelhecimento Veja *endurecimento por precipitação*.

endurecimento por precipitação Desenvolvimento de obstáculos ao movimento de discordâncias (e, portanto, dureza aumentada) pela precipitação controlada de uma segunda fase.

endurecimento por solução Fortalecimento mecânico de um material associado à restrição de deformações plásticas devida à formação de solução sólida.

endurecimento por transformação Mecanismo para aumentar a resistência à fratura no qual uma cerâmica de zircônia parcialmente estabilizada que envolve uma transformação de fases induzida por tensão com grãos tetragonais para a estrutura monoclínica. (Veja a Figura 8.7.)

energia de ativação Barreira de energia que precisa ser contornada por átomos em determinado processo ou reação.

energia de impacto Energia necessária para fraturar um corpo-de-prova-padrão com uma carga de impacto.

energia de ligação Energia de atração (ou repulsão) líquida em função da distância de separação entre dois átomos ou íons.

engenharia e ciência dos materiais Título para o ramo geral da engenharia que trata de materiais.

engenharia verde Projeto de engenharia ambientalmente sensível.

ensaio da extremidade temperada de Jominy Experimento padronizado para comparar a endurecibilidade de diferentes aços.

ensaio de Charpy Método para medir a energia de impacto, conforme ilustrado na Figura 8.1.

ensaio de correntes parasitas Tipo de ensaio não-destrutivo no qual os defeitos são monitorados como resultado de mudanças na impedância de uma bobina de inspeção, enquanto a bobina transporta uma corrente alternada e passa pelas vizinhanças do material defeituoso.

ensaio de emissão acústica Um tipo de ensaio não-destrutivo no qual os defeitos são monitorados como resultado das emissões ultrassônicas causadas pelo tensionamento do material com falha.

ensaio de Izod Ensaio de impacto usado para polímeros.

ensaio por líquido penetrante Tipo de ensaio não-destrutivo no qual os defeitos da superfície são observados pela presença de um líquido de alta visibilidade que penetrou anteriormente nos defeitos e é subseqüentemente retirado pela ação capilar de um pó fino.

ensaio por partícula magnética Tipo de ensaio não-destrutivo no qual os defeitos são observados pela presença de um fino pó de partículas magnéticas atraídas pelo vazamento do fluxo magnético em torno da superfície ou descontinuidades próximas da superfície.

ensaio ultrassônico Tipo de ensaio não-destrutivo no qual os defeitos são detectados com uso de ondas acústicas de alta freqüência.

ensaios não-destrutivos Avaliação dos materiais de engenharia sem prejudicar sua utilidade.

entrelaçamento Junção de moléculas poliméricas adjacentes, lineares, por ligação química. Veja, por exemplo, a vulcanização da borracha na Figura 6.46.

epitaxia Técnica de deposição de vapor que envolve o crescimento de camadas de filme fino de um semicondutor sobre outro enquanto mantém alguma relação cristalográfica em particular entre a camada e o substrato.

epitaxia por feixe molecular (MBE) Processo altamente controlado de deposição em ultra alto vácuo.

equação de Arrhenius Expressão geral para um processo termicamente ativado, como a difusão. (Veja a Equação 5.1.)

equação de Nernst Expressão para a diferença de potencial em uma célula eletroquímica em função de concentrações de solução. (Veja a Equação 19.12.)

equilíbrio de massas Método para calcular as quantidades relativas das duas fases em uma microestrutura binária. (Veja também *regra da alavanca*.)

erosão Desgaste causado por um fluxo de partículas afiadas e semelhante ao desgaste abrasivo.

escoamento geral 'Falha' lenta de um material devido à deformação plástica que ocorre no limite de resistência à tração.

esfera flexível Modelo atômico (ou iônico) que assume que a densidade eletrônica do orbital mais externo não termina em um raio fixo.

esfera rígida Modelo atômico (ou iônico) de um átomo como uma partícula esférica com um raio fixo.

esmalte Revestimento vítreo aplicado a uma cerâmica, como uma louça de argila.

espaçamento entre as bandas de energia Banda de energias eletrônicas acima da banda de valência e abaixo da banda de condução.

espaçamento interplanar **Distância entre os centros dos átomos em dois planos cristalinos adjacentes.**

espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) **Análise química pelo uso de fótons de raios X característicos produzidos pela exposição a elétrons com altas energias.**

espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) **Análise química pelo uso de fotoelétrons de energia característica, produzidos pela exposição a fótons de raios X.**

espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) **Veja *espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)*.**

espinélio **Estrutura cristalina composta, ilustrada na Figura 3.15.**

estabilizador **Aditivo para polímeros com a finalidade de reduzir a degradação.**

estado **Condição de um material, normalmente definida em termos de temperatura e composição específicas.**

estrutura de domínios **Arranjo microestrutural de domínios magnéticos.**

estrutura dendrítica **Microestrutura de fundição fora do equilíbrio. (Veja a Figura 11.6.)**

estrutura molecular em rede **Estrutura polimérica associada a um mero polifuncional e ilustrada na Figura 13.7.**

estrutura molecular linear **Estrutura polimérica associada a um mero bifuncional e ilustrada pela Figura 2.15.**

estrutura nucleada **Microestrutura na qual os gradientes de concentração ocorrem em grãos individuais. (Veja a Figura 11.5.)**

estrutura tipo favo de mel **Configuração estrutural ilustrada pela Figura 20.9.**

etapa limitante da taxa **Etapa mais lenta em um processo que envolve etapas seqüenciais. A taxa geral do processo é, portanto, estabelecida por esse único mecanismo.**

expoente de endurecimento por encruamento **Inclinação de um gráfico log–log da tensão verdadeira em função da deformação verdadeira entre o início da deformação plástica de uma liga metálica e o início da formação do pescoço. Esse parâmetro é um indicador da capacidade de a liga ser deformada.**

fadiga **Fenômeno geral de falha de um material após vários ciclos de carga em um nível de tensão abaixo do limite de resistência à tração.**

fadiga estática **Para certos cerâmicas e vidros, uma degradação na resistência que ocorre sem carga cíclica.**

faixa de trabalho **Intervalo de temperatura no qual formas de produto de vidro são conformadas (que corresponde a uma faixa de viscosidade de 10^4 a 10^8 P).**

falha complexa **Fratura de material que envolve a operação seqüencial de dois mecanismos distintos.**

falha de ruptura por tensão **Veja *falha por ruptura por fluência*.**

falha por desgaste **Fenômeno de dano relacionado à superfície, como fragmentos de desgaste no deslizamento de superfícies em contato.**

falha por erosão líquida **Forma especial de dano por desgaste, no qual um líquido é responsável pela remoção do material.**

falha por fadiga **Fratura de uma peça metálica por um mecanismo de crescimento de trincas lento, com uma superfície de fratura resultante tipo 'marca de concha'.**

falha por fadiga por corrosão **Fratura de metal devido às ações combinadas de uma tensão cíclica e um ambiente corrosivo.**

falha por ruptura por fluência **Fratura de material após deformação plástica em uma temperatura relativamente alta (sob carga constante por um longo período de tempo).**

família de direções **Conjunto de direções cristalográficas estruturalmente equivalentes.**

família de planos **Conjunto de planos cristalográficos estruturalmente equivalentes.**

fase **Parte quimicamente homogênea de uma microestrutura.**

fator de agrupamento atômico (FEA) **Fração do volume da célula unitária ocupada pelos átomos.**

fator de empacotamento iônico (FEI) **Fração do volume da célula unitária de uma cerâmica ocupada pelos diversos cátions e ânions.**

fator de intensidade de tensão **Parâmetro que indica o maior grau de tensão mecânica na ponta de uma trinca pré-existente em um material sob uma carga mecânica.**

ferrimagnetismo **Comportamento tipo ferromagnético que inclui algum emparelhamento de spin antiparalelo.**

ferrita **Liga ferrosa baseada na estrutura ccc do ferro puro à temperatura ambiente. Além disso, cerâmica ferrimagnética baseada na estrutura inversa à do espinélio.**

ferro dúctil **Forma de ferro fundido que é relativamente dúctil devido a precipitados de grafite esféricos, em vez de flocos.**

ferro fundido **Liga ferrosa com mais de 2% p carbono.**

ferro fundido branco **Forma dura e frágil de ferro fundido com uma superfície de fratura cristalina branca característica.**

ferro fundido cinzento **Forma de ferro fundido que contém flocos de grafite agudos, que contribuem para uma fragilidade característica.**

ferro inoxidável austenítico **Liga ferrosa resistente à corrosão com uma fase cúbica de face centrada (γ) predominante.**

ferro maleável **Forma tradicional de ferro fundido com ductilidade moderada. Primeiro, ele é fundido como ferro branco e depois tratado por aquecimento para produzir precipitados nodulares de grafite.**

ferroelétrico **Material que exibe polarização espontânea sob um campo elétrico aplicado. (Veja a Figura 15.23.)**

ferromagnetismo **Fenômeno de subida íngreme na indução com aplicação de campo magnético.**

ferrugem **Processo de corrosão comum para ligas ferrosas. (Veja a Figura 19.12.)**

fibra com índice gradual **Fibra óptica com um degrau pronunciado no índice de refração na interface entre o núcleo e o revestimento. (Veja a Figura 16.18.)**

fibra contínua Fibra de reforço de compósito sem quebras dentro das dimensões da matriz.

fibra de índice gradual Fibra óptica com uma variação parabólica no índice de refração dentro do núcleo. (Veja a Figura 16.18.)

fibra de vidro Sistema compósito de uma matriz polimérica reforçada com fibras de vidro.

fibra discreta (cortada) Fibra de reforço de compósito dividida em segmentos.

fibra monomodo Fibra óptica com um núcleo estreito no qual a luz trafega em grande parte paralelamente ao eixo da fibra. (Veja a Figura 16.18.)

fibra óptica Fibra de vidro de pequeno diâmetro na qual pulsos digitais de luz podem ser transmitidos com baixas perdas. (Veja a Figura 16.17.)

fio quântico Material semicondutor com duas dimensões finas da escala associada a um poço quântico.

fluência Deformação plástica (permanente) que ocorre em uma temperatura relativamente alta sob carga constante por um longo período de tempo.

fluorescência Luminescência na qual a emissão de fótons ocorre rapidamente (em menos de 10 bilionésimos de segundo).

fluorescência de raios X (XRF) Análise química pelo uso de fótons de raio X característicos, produzidos pela exposição a fótons de raios X.

fluorita Estrutura cristalina composta, conforme ilustrada na Figura 3.10.

fonte Região em um transistor de efeito de campo que fornece portadores de carga.

força coerciva Termo alternativo para o campo coercivo em um material ferromagnético.

força de ligação Força de atração (ou repulsão) líquida em função da distância de separação entre dois átomos ou íons.

força repulsiva Força devida à repulsão entre cargas semelhantes dos orbitais eletrônicos (negativas) e núcleos (positivas) de átomos adjacentes.

formação de vidro Técnica de processamento para um vidro.

formador de rede Óxidos que formam poliedros óxidos, levando à formação de estrutura de rede em um vidro.

fórmula de Fresnel Fração de luz refletida em uma interface em função do índice de refração, expresso pela Equação 16.5.

fosforescência Luminescência na qual a emissão dos fótons ocorre depois de mais de dez nanosegundos. (Veja também *fluorescência*.)

fotocondutor Semicondutor no qual os pares elétron–buraco são produzidos pela exposição a fótons.

fotoluminescência Luminescência causada por fótons.

fóton Pacote de energia tipo partícula que corresponde a determinado comprimento de onda de radiação eletromagnética.

fotoresiste Material polimérico usado no processo litográfico.

frágil Que não apresenta facilidade em deformação.

fragilização por hidrogênio Forma de degradação ambiental na qual o hidrogênio permeia em um metal e forma compostos híbridos frágeis.

fragilização por metal líquido Forma de degradação na qual um material perde alguma ductilidade ou se fratura abaixo de seu limite de resistência à tração em conjunto com o umedecimento da superfície por um metal líquido de ponto de fusão inferior.

fratura dúctil Falha do metal que ocorre após o material ser levado além de seu limite elástico.

fratura frágil Falha de um material após deformação mecânica com a ausência de ductilidade significativa.

fratura induzida por defeito Falha rápida de um material devido à concentração de tensão associada a um defeito pré-existente.

fratura rápida Veja *fratura induzida por falha*.

fulereno Veja *buckminsterfullereno*.

função de Fermi Função dependente da temperatura que indica o grau de preenchimento de determinado nível de energia eletrônico. (Veja a Equação 15.7.)

função erro de Gauss Função matemática baseada na integração da curva em formato de sino. Esta função aparece na resolução de muitos problemas de difusão.

fundição Técnica de processamento de material que envolve o derramamento de líquido fundido em um molde, seguido pela solidificação do líquido.

fundição por fusão Técnica de processamento de cerâmica semelhante à fundição de metal.

fundição por suspensão Técnica de processamento para cerâmicas, na qual uma mistura de pó e água (argila líquida) é derramada em um molde poroso.

fusão Junção de partes metálicas por fusão local nas vizinhanças da junção.

fusão congruente Caso em que o líquido formado na fusão tem a mesma composição do sólido do qual ele se originou.

fusão incongruente Caso no qual o líquido formado por fusão tem uma composição diferente do sólido do qual ele se originou.

galvanização Produção de um revestimento de zinco em uma liga ferrosa para fins de proteção contra corrosão.

gás de elétrons Veja *nuvem de elétrons*.

gradiente de concentração Mudança na concentração de determinada espécie em difusão com a distância.

gráfico de Arrhenius Um gráfico de semilog de ln (taxa) *versus* o recíproco da temperatura absoluta (1/T). A inclinação do gráfico linear indica a energia de ativação do mecanismo associado à taxa.

granada Cerâmica ferrimagnética com uma estrutura cristalina semelhante à da granada natural.

grão Cristalito individual em uma microestrutura policristalina.

grau de polimerização (GP) Número médio de meros em uma molécula polimérica.

graus de liberdade Número de variáveis independentes disponíveis para a especificação de uma microestrutura de equilíbrio.

grupo Elementos químicos em uma coluna vertical da tabela periódica.

hemicelulose Componente da matriz da microestrutura de madeira.

heteroepitaxia Deposição de um filme fino com uma composição significativamente diferente do substrato.

hexagonal compacto (hc) Arranjo atômico comum para metais, conforme ilustrado na Figura 3.6.

hexagonal Um dos sete sistemas cristalinos, conforme ilustrados na Tabela 3.1.

hibridização Formação de quatro níveis de energia eletrônica equivalentes (tipo sp^3) a partir de níveis inicialmente diferentes (tipo s e tipo p).

híbrido Tecido entrelaçado com dois ou mais tipos de fibras de reforço para uso em um compósito isolado.

hipereutético Composição maior do que a eutética.

hipereutetóide Composição maior do que a eutetóide.

hipoeutético Composição menor que a eutética.

hipoeutetóide Composição menor que a eutetóide.

histerese Comportamento característico, como ferromagnetismo, no qual o gráfico de uma propriedade do material segue um ciclo fechado.

homoepitaxia Deposição de um filme fino de basicamente o mesmo material do substrato.

Idade da Pedra Época em que os ancestrais humanos, ou hominídeos, lascavam pedras para formar armas de caça. Considera-se que essa Era tenha durado cerca de 2,5 milhões de anos.

idade do bronze Período de tempo de aproximadamente 2000 a.C. até 1000 a.C., que representa a base da metalurgia.

idade do ferro Período de tempo desde aproximadamente 1000 a.C. até 1 a.C., durante o qual as ligas de ferro substituíram em grande parte o bronze na fabricação de ferramentas e armas na Europa.

ímã de cerâmica Material de cerâmica com uma aplicação em engenharia predominantemente baseada em suas propriedades magnéticas.

ímã duro Ímã com paredes de domínio relativamente imóveis.

ímã metálico Liga metálica com aplicação em engenharia predominantemente baseada em suas propriedades magnéticas.

ímã mole Ímã com paredes de domínio relativamente móveis.

ímã permanente Ímã, normalmente de aço duro, que retém sua magnetização uma vez magnetizado.

ímã supercondutor Ímã feito a partir de um material supercondutor.

impureza Constituinte quimicamente estranho, às vezes presente devido a fontes de matéria-prima e às vezes adicionado propositadamente (como em semicondutores extrínsecos).

incoerente Fonte de luz na qual as ondas de luz estão fora de fase.

índice de refração Propriedade óptica fundamental definida pela Equação 16.4.

índices de Miller Conjunto de números inteiros usados para caracterizar um plano cristalino.

índices de Miller-Bravais Conjunto de números inteiros com quatro dígitos, usado para caracterizar um plano cristalino no sistema hexagonal.

indução Parâmetro que representa o grau de magnetismo devido a determinada intensidade de campo.

indução de saturação Valor máximo aparente da indução para um material ferromagnético sob o campo máximo aplicado. (Veja a Figura 18.5.)

indução remanescente Indução (de um material ferromagnético) presente após o campo magnético aplicado ser removido.

inibidor Substância, usada em pequenas concentrações, que diminui a taxa de corrosão em determinado ambiente.

iniciador Espécie química que dispara um mecanismo de polimerização por crescimento em cadeia.

intensidade de campo magnético Intensidade do campo magnético.

intensidade do campo elétrico Diferença de potencial elétrico por unidade de distância.

interação de troca Fenômeno entre spins de elétrons adjacentes em átomos adjacentes, que leva a momentos magnéticos alinhados.

interface coerente Fronteira entre uma matriz e um precipitado na qual as estruturas cristalográficas estão relacionadas.

intermediário Óxido cujo papel estrutural em um vidro está entre o de formador de rede e de modificador de rede.

intersticialidade Átomo que ocupa um sítio intersticial normalmente não ocupado por um átomo na estrutura cristalina perfeita ou um átomo extra inserido no cristal perfeito, de modo que dois átomos ocupem posições próximas a um sítio atômico ocupado por um único átomo na estrutura perfeita.

intervalo de exaustão Intervalo de temperatura sobre a qual a condutividade em um semicondutor tipo n é relativamente constante devido ao fato de todos os elétrons doados pela impureza terem sido promovidos para a banda de condução.

intervalo de fusão Intervalo de temperatura sobre o qual a viscosidade de um vidro está entre 50 e 500 P.

intervalo de saturação Intervalo de temperaturas sobre o qual a condutividade em um semicondutor tipo p é relativamente constante devido ao fato de que todos os níveis receptores estão 'saturados' com elétrons.

inversa à do espinélio Estrutura cristalina composta associada a cerâmicas ferrimagnéticas e uma variação da estrutura do espinélio.

íon Espécie carregada devido a elétron(s) adicionado(s) ou removido(s) de um átomo neutro.

íon de metais de transição Espécie carregada formada à partir de um átomo de um metal de transição.

isodeformação Condição de carga para um compósito na qual as deformações na matriz e na fase dispersa são iguais.

isolante Material com um baixo nível de condução elétrica (por exemplo, uma condutividade menor que $10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$).

isotático Estrutura polimérica na qual os grupos laterais estão ao longo de um mesmo lado da molécula. (Veja a Figura 13.11.)

isotensão Condição de carga para um compósito na qual as tensões na matriz e na fase dispersa são iguais.

isótopo Qualquer uma de duas ou mais formas de um elemento químico com o mesmo número de prótons, mas com diferentes números de nêutrons.

isotrópico Possui propriedades que não variam com a direção.

junção de Josephson Dispositivo que consiste em uma fina camada de isolante entre camadas condutoras.

junção *p-n* Limite entre regiões adjacentes de material tipo *p* e tipo *n* em um dispositivo eletrônico de estado sólido.

laminado Estrutura de compósito reforçado com fibra, na qual o tecido entrelaçado é disposto em camadas com a matriz.

largura espectral Intervalo de comprimentos de onda.

laser Fonte de luz coerente baseada na amplificação de luz por emissão estimulada de radiação.

lei da taxa de crescimento linear Expressão para a formação de uma camada não-protetiva de óxido, conforme a Equação 19.2.

lei da taxa de crescimento logarítmico Expressão para a formação de um filme fino de óxido, conforme a Equação 19.5.

lei da taxa de crescimento parabólica Expressão para a formação de uma cobertura protetora de óxido na qual o crescimento é limitado pela difusão iônica. (Veja a Equação 19.4.)

Lei de Bragg Relação que define a condição para a difração de raios X por determinado plano cristalino (Equação 3.5).

lei de Fourier Relação entre taxa de transferência de calor e o gradiente de temperatura, conforme expresso na Equação 7.5.

lei de Hooke Relação linear entre tensão e deformação durante a deformação elástica. (Veja a Equação 6.3.)

lei de Moore Durante grande parte da história do circuito integrado, o número de transistores produzidos em um único chip aproximadamente dobrou a cada dois anos. (Veja a Figura 17.28.)

lei de Ohm Relação entre diferença de potencial, corrente e resistência em um circuito elétrico. (Veja a Equação 15.1.)

lei do cosseno Expressão que descreve o espalhamento de luz a partir de uma superfície idealmente 'rugosa', conforme definida pela Equação 16.6.

liga Metal composto por mais de um elemento.

liga amorfa Metal não-cristalino com três grandes dimensões resultantes do resfriamento rápido de um material com múltiplos elementos de liga.

liga de alumínio Liga metálica composta predominantemente por alumínio.

liga de chumbo Liga metálica composta predominantemente por chumbo.

liga de cobre Liga metálica composta predominantemente por cobre.

liga de magnésio Liga metálica composta predominantemente por magnésio.

liga de níquel Liga metálica composta predominantemente por níquel.

liga de titânio Liga metálica composta predominantemente por titânio.

liga de zinco Liga metálica composta predominantemente por zinco.

liga ferrosa Liga metálica composta predominantemente por ferro.

liga forjada Liga metálica que foi laminada ou forjada em uma forma final, relativamente simples, após uma operação de fundição inicial.

liga não-ferrosa Liga metálica composta predominantemente por elemento (ou elementos) que não o ferro.

liga solidificada rapidamente Liga metálica formada por um processo rápido de solidificação.

ligação covalente Ligação química primária, que envolve o compartilhamento de elétrons entre átomos.

ligação de van der Waals Veja *ligação secundária*.

ligação dupla Compartilhamento covalente de dois pares de elétrons de valência.

ligação iônica Ligação química primária que envolve a transferência de elétrons entre átomos.

ligação metálica Ligação primária, química, que envolve o compartilhamento não-direcional de elétrons delocalizados.

ligação primária Ligação relativamente forte entre átomos adjacentes, resultante da transferência ou do compartilhamento de elétrons de orbitais externos.

ligação secundária Ligação atômica sem transferência ou compartilhamento de elétrons.

lignina Componente da matriz da microestrutura da madeira. Polímero com uma cadeia de fenolpropano. (Veja também *hemicelulose*.)

limite de escoamento (LE) Resistência de um material associada ao limite superior aproximado do comportamento da lei de Hook, conforme ilustrada na Figura 6.4.

limite de escoamento inferior Início da deformação plástica em um aço com baixo teor de carbono. (Veja a Figura 6.10.)

limite de resistência à fadiga Limite inferior da tensão aplicada, no qual uma liga ferrosa falhará pela carga cíclica.

limite de resistência à tensão (LRT) Tensão de engenharia máxima experimentada por um material durante um ensaio de tração.

linha de amarração Linha horizontal (correspondente à temperatura constante) que conecta as composições de duas fases nos limites de uma região bifásica de um diagrama de fases. (Veja a Figura 9.6.)

linha de fluxo magnético Representação do campo magnético.

linha liquidus No diagrama de fases, a linha acima da qual uma única fase líquida estará presente.

linha solidus Em um diagrama de fases, é a linha abaixo da qual somente uma ou mais fases sólidas estão presentes.

litografia Técnica de impressão aplicada ao processamento de circuitos integrados.

livre caminho médio Distância média que uma onda de elétrons pode trafegar sem deflexão.

louça Cerâmica de argila queimada.

louça branca Cerâmica queimada comercial tipicamente branca e com uma microestrutura fina. Alguns exemplos são azulejo, porcelana e louças.

luminescência Reemissão de fótons de luz visível em associação à absorção de fótons.

luz visível Parte do espectro de radiação eletromagnética que pode ser percebida pelo olho humano (o intervalo de comprimentos de onda de 400 a 700 nm).

madeira Compósito natural, reforçado com fibra.

madeira dura Madeira de resistência relativamente alta de árvores decíduas com sementes cobertas.

madeira macia Madeira de resistência relativamente baixa das árvores 'perenes'.

magnetismo Fenômeno associado à atração de certos materiais, como os ferromagnéticos.

magnetita Composto ferroso (Fe_3O_4) historicamente importante, com comportamento magnético.

magnetização Parâmetro associado à indução de um sólido. (Veja a Equação 18.4.)

magnéton de Bohr Unidade de momento magnético ($= 9{,}27 \times 10^{-24}$ ampère $\cdot$ m^2).

magnetoplumbita Cerâmica que é magneticamente 'dura'. Sua estrutura cristalina hexagonal e composição química são semelhantes às do mineral de mesmo nome.

mapa de Ashby Gráfico como o da Figura 20.4, em que pares de propriedades de materiais são representados um em função do outro, com várias categorias de materiais estruturais que tendem a se agrupar.

martêmpera Tratamento térmico de um aço que envolve um resfriamento lento através do intervalo de transformação martensítica para reduzir as tensões associadas a essa mudança cristalográfica.

martensita Fase de sólida solução de ferro–carbono com uma microestrutura acicular, tipo agulha, produzida por uma transformação sem difusão associada ao resfriamento da austenita.

martensita revenida Microestrutura $\alpha + Fe_3C$ produzida pelo aquecimento da fase martensita mais frágil.

massa atômica Massa de um átomo individual, expressa em unidades de massa atômica.

materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos Materiais de engenharia usados principalmente por suas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas.

material biológico Material estrutural que ocorre na natureza, como o osso.

material estrutural Material de engenharia usado principalmente por suas propriedades mecânicas relativas a uma aplicação estrutural.

material fotônico Material óptico no qual a transmissão de sinal é feita por fótons, em vez de elétrons, como nos materiais eletrônicos.

matriz Parte de um material compósito no qual é embutida uma fase de reforço dispersa.

mecânica da fratura Análise de falha de materiais estruturais com defeitos pré-existentes.

média de propriedades Determinação da propriedade geral (por exemplo, módulo elástico) de um material compósito como a média aritmética das propriedades das fases individuais.

mero Bloco de montagem de molécula (polimérica) de cadeia longa ou em rede.

metaestável Estado que é estável com o tempo, embora não represente verdadeiro equilíbrio.

metal Sólido eletricamente condutor com ligação metálica característica.

metal amorfo Metal que não possui estrutura cristalina de longo alcance.

metal de transição Elemento em uma região da tabela periódica associada a um deslocamento gradual dos elementos fortemente eletropositivos dos grupos IA e IIA para os elementos mais eletronegativos dos grupos IB e IIB.

metal fortalecido por dispersão Compósito tipo agregado, no qual o metal contém menos de 15% vol de partículas de óxido (0,01 a 0,1 mícron de diâmetro).

metal precioso Metal ou liga geralmente resistente à corrosão, como ouro, platina e suas ligas.

metal refratário Metais e ligas (por exemplo, molibdênio) que são resistentes a altas temperaturas.

metalurgia do pó Técnica de processamento de metais, que envolve a ligação em estado sólido de um pó fino a um produto policristalino.

microcircuito Circuito elétrico em escala microscópica, produzido em um substrato semicondutor por difusão controlada.

microestrutura com orientação preferencial Estrutura granular em um material policristalino no qual os grãos tendem a ter uma orientação cristalográfica comum.

microestrutura texturizada Microestrutura associada com orientação preferencial.

microscópio de força atômica (AFM) Derivação do microscópio de varredura por tunelamento, no qual uma pequena força, em vez de uma corrente elétrica, é usada para traçar uma imagem da estrutura da superfície de um material.

microscópio de varredura por tunelamento (STM) Instrumento capaz de fornecer imagens diretas de padrões de arranjos atômicos que monitoram o tunelamento quântico dos elétrons próximos da superfície da amostra.

microscópio eletrônico de resolução atômica Versão refinada do microscópio eletrônico de transmissão com o qual podem-se obter imagens de arranjos de átomos em uma amostra fina.

microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Instrumento para obter imagens microestruturais que usa a transmissão de elétrons em uma configuração semelhante à de um microscópio óptico convencional. (Veja a Figura 4.33.)

microscópio eletrônico de varredura (SEM) Instrumento para obter imagens microestruturais usando um feixe eletrônico de varredura. (Veja a Figura 4.36.)

microscópio óptico Instrumento que usa luz visível para produzir imagens da estrutura dos materiais em uma escala maior do que é possível com o olho nu. (Veja a Figura 4.33a.)

migração lacunas Movimento de lacunas no curso da difusão atômica sem distorção significativa da estrutura cristalina. (Veja a Figura 5.5.)

mistura Aditivo para cimento para fornecer características desejáveis (por exemplo, agente corante).

mobilidade de portadores Velocidade de arraste por unidade de intensidade de campo elétrico para determinado portador de carga em um material condutor.

modelo de Bernal Representação da estrutura atômica de um metal amorfo como um conjunto conectado de poliedros. (Veja a Figura 4.24.)

modelo de Hirth–Pound Modelo atomístico da estrutura formada por elevações de um material cristalino, conforme ilustrado na Figura 4.17.

modelo de trincas de Griffith Previsão da intensificação de tensão na ponta de uma trinca em um material frágil.

modelo de Zachariasen Definição visual da teoria de rede aleatória, conforme ilustrada na Figura 4.23b.

modificador de rede Óxidos que não formam poliedros óxidos e, portanto, quebram a estrutura de rede em um vidro.

módulo de cisalhamento Módulo elástico sob uma carga de cisalhamento pura. (Veja a Equação 6.8.)

módulo de elasticidade dinâmico Parâmetro que representa a rigidez de um material polimérico sob uma carga oscilante.

módulo de elasticidade em flexão Veja *módulo de flexão.*

módulo de elasticidade estático Módulo de elasticidade para um polímero, obtido pela inclinação do gráfico inicial de deflexão *versus* de carga incremental, de uma medida geral das propriedades elásticas dinâmicas.

módulo de elasticidade Inclinação da curva de tensão–deformação na região elástica.

módulo de flexão Rigidez de um material, medida ao flexioná-lo. (Veja a Equação 6.12.)

módulo de rigidez Veja *módulo de elasticidade.*

módulo de ruptura (MOR) Veja *resistência à flexão.*

módulo de Young Veja *módulo de elasticidade.*

mol Número de Avogadro de átomos ou íons na unidade composicional de um composto (por exemplo, um mol de Al_2O_3 contém 2 mols de íons Al^{+3} e 3 mols de íons O^{-2}).

moldagem por compressão Técnica de processamento para polímeros termofixos.

moldagem por extrusão Técnica de processamento para polímeros termoplásticos.

moldagem por injeção Técnica de processamento para polímeros termoplásticos.

moldagem por insuflação Técnica de processamento para polímeros termoplásticos.

moldagem por transferência Técnica de processamento para polímeros termofixos.

molécula Grupo de átomos reunidos por ligação primária (normalmente, covalente).

molécula polar Molécula com um momento de dipolo permanente.

molécula polimérica Molécula de cadeia longa ou de rede com muitos blocos de montagem (meros).

momento dipolar Produto da carga pela distância de separação entre os centros de carga positivo e negativo em um dipolo.

momento magnético Dipolo magnético associado ao spin do elétron.

monocromático Único comprimento de onda de radiação.

monômero Molécula individual que se combina com outras semelhantes para formar uma molécula polimérica.

náilon 66 Poli (hexametileno adipamida), um importante polímero de engenharia. (Veja a estrutura da célula unitária na Figura 3.22.)

não primitivo Estrutura cristalina com átomos em posições da célula unitária além dos vértices.

não-cristalino Arranjo atômico com ausência de ordem de longo alcance.

neutralidade de carga Ausência de carga líquida positiva ou negativa. Uma ‘regra básica’ comum na formação do composto iônico.

nêutron Partícula subatômica sem uma carga líquida e localizada no núcleo atômico.

nível de energia Energia de ligação fixa entre um elétron e seu núcleo.

nível de Fermi Energia de um elétron no estado preenchido mais alto na banda de valência a 0 K.

nível doador Nível de energia próximo da banda de condução em um semicondutor tipo *n*. (Veja a Figura 17.5.)

nível receptor Nível de energia próximo da banda de valência em um semicondutor tipo *p*. (Veja a Figura 17.10.)

nobre Tende a ser reduzido em uma célula eletroquímica.

nucleação Primeiro estágio de uma transformação de fase, como a precipitação. (Veja a Figura 10.2.)

nucleação heterogênea Precipitação de uma nova fase que ocorre em alguma imperfeição estrutural, como uma superfície estranha.

nucleação homogênea Precipitação de uma nova fase que ocorre dentro de um meio completamente homogêneo.

nuclear Iniciar uma transformação de fase.

núcleo Centro da estrutura atômica, em torno do qual os elétrons orbitam.

número atômico Número de prótons no núcleo de um átomo.

número de Avogadro Igual ao número das unidades de massa atômica por grama de material ($6{,}023 \times 10^{23}$).

número de coordenação (NC) Número de íons (ou átomos) adjacentes ao redor de um íon (ou átomo) de referência.

número de dureza Brinell (BHN) Parâmetro obtido por um ensaio de indentação, definido na Tabela 6.10.

número de tamanho de grão Índice para caracterizar o tamanho médio do grão em uma microestrutura, definido pela Equação 4.1.

nuvem eletrônica Conjunto de elétrons delocalizados em um sólido metálico.

opacidade Perda total de transmissão de imagem.

orbital Veja *orbital de elétrons*.

orbital eletrônico Local da carga negativa ao redor de um núcleo positivo em um átomo.

ordem de curto alcance Estrutura local de 'blocos de montagem' de um vidro (comparável à unidade estrutural em um cristal com a mesma composição).

ordem de longo alcance (LRO) Característica estrutural dos cristais (e não dos vidros).

ordem de médio alcance Ordenação estrutural que ocorre na faixa de alguns nanômetros em um material de outra forma não-cristalino.

orientação preferencial Alinhamento em determinada direção cristalográfica de grãos adjacentes de uma microestrutura em conseqüência da laminação a frio.

oxidação Reação de um metal com o oxigênio atmosférico.

óxido Composto entre um metal elementar e o oxigênio.

óxido puro Composto cerâmico com um nível de impureza relativamente baixo (normalmente, menor que 1% p).

par elétron–buraco Dois portadores de carga produzidos quando um elétron é promovido para a banda de condução, deixando para trás um buraco na banda de valência.

paraelétrico Possui uma polarização modesta com a aplicação de um campo elétrico. (Veja a linha tracejada na Figura 15.23.)

paramagnetismo Comportamento magnético no qual um aumento modesto na indução (em comparação com a do vácuo) ocorre com a aplicação de um campo magnético. (Veja a Figura 18.4.)

parâmetro de projeto Propriedades dos materiais que servem como base para selecionar determinado material de engenharia para determinada aplicação.

parâmetro de rede Veja *constante de rede*.

parede de Bloch Região estreita da mudança de orientação do momento magnético que separa domínios adjacentes. (Veja a Figura 18.10.)

parede de domínio Veja *parede de Bloch*.

passividade Resistência à corrosão devida à formação de um filme de óxido protetor.

pearlita Microestrutura eutetóide bifásica de ferro e carbureto de ferro. (Veja a Figura 9.2.)

perda de energia Área contida dentro do ciclo de histerese de um material ferromagnético.

permeabilidade Constante de proporcionalidade entre a indução e a intensidade do campo magnético. (Veja as equações 18.1 e 18.2.)

permeabilidade relativa Permeabilidade magnética de um sólido dividida pela permeabilidade do vácuo.

permissividade elétrica Constante de proporcionalidade na relação entre densidade de carga e intensidade de campo elétrico, definida na Equação 15.11.

perovskita Estrutura cristalina composta, ilustrada na Figura 3.14.

peso molecular Número de unidades de massa atômica para determinada molécula.

piezoeletricidade Resposta elétrica à aplicação de uma pressão mecânica.

pigmento Aditivo colorido insolúvel para os polímeros.

plano de rede Plano em uma rede cristalográfica. (Veja a notação-padrão na Figura 3.30.)

plástico Veja *polímero*.

plastificante Aditivo com a finalidade de amolecer um polímero.

PM10 Substância particulada transportada pelo ar com diâmetro menor que 10 μm.

PM2,5 Substância particulada transportada pelo ar com diâmetro menor que 2,5 μm.

poço de energia Região ao redor do mínimo de energia em uma curva de energia de ligação, como aquela mostrada na Figura 2.18.

poço quântico Camada fina de material semicondutor na qual os elétrons com comportamento ondulatório são confinados dentro da espessura da camada.

polarização Desenvolvimento de uma sobretensão com relação a um potencial de corrosão. (Veja a Figura 19.20.)

polarização de saturação Polarização de um material ferroelétrico devido ao crescimento máximo dos domínios. (Veja a Figura 15.24.)

polarização direta Orientação do potencial elétrico para fornecer um fluxo significativo de portadores de carga em um retificador.

polarização espontânea Aumento brusco na polarização de um material ferroelétrico devido à aplicação de um campo modesto. (Veja a Figura 15.23.)

polarização remanescente Polarização (de um material ferroelétrico) presente após o campo elétrico aplicado ser removido.

polarização reversa Orientação do potencial elétrico que fornece um fluxo mínimo de portadores de carga em um retificador.

polietileno (PE) Material polimérico mais usado. Veja a estrutura da célula unitária na Figura 3.20.

polifuncional Polímero com mais de dois locais de reação para cada mero, resultando em uma estrutura molecular em rede.

polimerização Processo químico no qual moléculas individuais (monômeros) são convertidas em moléculas de grande peso molecular (polímeros).

polimerização por adição Veja *crescimento em cadeia.*

polimerização por condensação Veja *crescimento em etapas*.

polímero Material de engenharia composto de moléculas de cadeia longa ou em rede.

polímero de engenharia Polímeros com resistência e rigidez suficientes para serem candidatos a uma aplicação estrutural previamente reservada para uma liga metálica.

polímero eletrônico Polímero linear com ligações simples e duplas alternadas. Os elétrons 'extras' associados às ligações duplas são relativamente condutivos.

polímero termofixo Veja *termofixo*.

polímero termoplástico Veja *termoplástico*.

ponte de hidrogênio Ligação secundária formada entre dois dipolos permanentes em moléculas de água adjacentes.

ponto de amolecimento Temperatura na qual um vidro possui viscosidade de $10^{7,6}$ P, correspondente ao limite inferior do intervalo de trabalho.

ponto de escoamento superior Quebra distinta da região elástica na curva de tensão–deformação para um aço com baixo teor de carbono. (Veja a Figura 6.10.)

ponto de estado Par de valores de temperatura e composição que define um dado estado.

ponto de fusão Temperatura na qual uma transformação de sólido para líquido ocorre através do aquecimento.

ponto de recozimento Temperatura na qual um vidro possui uma viscosidade de $10^{13,4}$ P e na qual as tensões internas podem ser aliviadas em cerca de 15 minutos.

ponto de rede Um de um conjunto de pontos teóricos que são distribuídos em um padrão periódico no espaço tridimensional.

ponto invariante Ponto em um diagrama de fase que não possui graus de liberdade.

ponto quântico Material semicondutor com três dimensões finas da escala associada a um poço quântico.

porta Região intermediária em um transistor de efeito de campo. (Veja a Figura 17.21.)

portador de carga Espécie em escala atômica através da qual a eletricidade é conduzida nos materiais.

portador de carga negativa Portador de carga com uma carga elétrica negativa.

portador de carga positiva Portador de carga com uma carga elétrica positiva.

posição de rede Notação-padrão para um ponto em uma rede cristalográfica, ilustrado na Figura 3.26.

posição octaédrica Local em uma estrutura cristalográfica na qual um átomo ou íon estaria cercado por seis átomos ou íons vizinhos.

posição tetraédrica Sítio em uma estrutura cristalográfica no qual um átomo ou íon estaria cercado por quatro átomos ou íons vizinhos.

potencial Seebeck Diferença de potencial induzida devido ao acoplamento de dois metais diferentes entre duas temperaturas diferentes. (Veja a Figura 15.14.)

prevenção de falha Aplicação de conhecimento obtido pela análise de falha para impedir catástrofes futuras.

primeira e segunda leis de Fick Descrições matemáticas básicas do fluxo difusional. (Veja as equações 5.8 e 5.9.)

primitivo Estrutura cristalina que possui átomos localizados somente nos vértices da célula unitária.

princípio de exclusão de Pauli Conceito da mecânica quântica segundo o qual dois elétrons não podem ocupar exatamente o mesmo estado.

processamento Produção de um material em uma forma conveniente para aplicações de engenharia.

processamento biomimético Técnica de fabricação de cerâmica que imita os processos naturais, como a formação de conchas marinhas.

processamento em forma final Processamento de material que não exige uma operação de modelagem subseqüente.

processamento em forma quase final Processamento de material com o objetivo de minimizar qualquer operação de modelagem final.

processamento sol–gel Técnica para formar cerâmicas e vidros de alta densidade em uma temperatura relativamente baixa por meio de uma solução organometálica.

processo de forja Laminação ou forja de uma liga para uma forma final, relativamente simples, após uma etapa inicial de fundição. (Veja na Figura 11.2 alguns exemplos de produtos de aço.)

produto de argila estrutural Cerâmica de engenharia tradicional, como tijolo, telha ou tubo de esgoto.

proeutética Fase que se forma pela precipitação em um intervalo de temperaturas acima da temperatura eutética.

proeutetóide Fase que se forma pela precipitação em estado sólido em um intervalo de temperaturas acima da temperatura eutetóide.

projeto para o ambiente (DFE) Inclusão de aspectos ambientais no processo de projeto da engenharia.

propriedade Característica observável de um material.

propriedade óptica Característica do material relativa à natureza de sua interação com a luz.

proteção galvânica Configuração de projeto na qual o componente estrutural a ser processado é preparado para ser o catodo e, portanto, é protegido contra corrosão.

prótese Dispositivo para substituir uma parte que falta no corpo.

próton Partícula subatômica carregada positivamente localizada no núcleo atômico.

PZT Cerâmica de titanato de chumbo e zircônia, usada como transdutor piezoelétrico.

queima Processamento de uma cerâmica pelo aquecimento de matérias-primas a uma temperatura alta, normalmente acima de 1.000°C.

radiação Vários fótons e partículas em escala atômica que podem ser uma fonte de dano ambiental para os materiais.

radiação X Parte do espectro eletromagnético com um comprimento de onda da ordem de 1 nanômetro. Fótons de raios X são produzidos por transições eletrônicas em orbitais internos.

radical livre Átomo ou grupo de átomos reativos que contém um elétron não-emparelhado.

radiografia Tipo de ensaio não-destrutivo no qual os defeitos são inspecionados por meio da atenuação de raios X.

raio atômico Distância do núcleo atômico ao orbital eletrônico mais externo.

raio iônico Veja *raio atômico*. (O raio iônico é associado, naturalmente, a um íon, em vez de um átomo neutro.)

ramificação Adição de uma molécula polimérica à lateral de uma cadeia molecular principal. (Veja a Figura 13.12.)

razão de Pilling–Bedworth Razão entre volume de óxido produzido e o volume de metal consumido na oxidação. (Veja a Equação 19.6.)

razão de Poisson Propriedade mecânica que indica a contração perpendicular à extensão causada por uma tração. (Veja a Equação 6.5.)

razão entre os raios O raio de um íon menor dividido pelo raio de um maior. Essa razão estabelece o número de íons maiores que podem ser adjacentes ao menor.

razão resistência–peso Veja *resistência específica*.

reação anódica Reação de oxidação que ocorre no anodo em uma célula eletroquímica.

reação catódica Reação de redução que ocorre no catodo em uma célula eletroquímica.

reação de meia-célula Reação química associada à metade anódica ou catódica de uma célula eletroquímica.

reação eutética Transformação de uma fase líquida em duas sólidas através do resfriamento, conforme resumido pela Equação 9.3.

reação peritética Transformação de um sólido em um líquido e um sólido de uma composição diferente através do aquecimento, conforme resumido pela Equação 9.5.

reciclagem Reprocessamento de um material de engenharia relativamente inerte.

recipiente de vidro Produto doméstico comum, composto de aproximadamente 15% p Na_2O, 10% p CaO e 75% p SiO_2.

recozimento Tratamento térmico para o propósito geral de amolecer ou aliviar a tensão em um material.

recristalização Nucleação e crescimento de uma nova microestrutura sem tensões residuais a partir de uma microestrutura trabalhada a frio. (Veja as figuras 10.30a–d.)

recuperação Estado inicial no qual a mobilidade atômica é suficiente para permitir alguma suavização do material sem uma mudança microestrutural significativa.

rede cristalina (Bravais) Os 14 arranjos possíveis de pontos (com ambientes equivalentes) no espaço tridimensional.

rede de pontos Veja *rede cristalina (Bravais)*.

rede de sítios coincidentes (CSL) Conjunto de sítios atômicos comuns às orientações das redes cristalinas dos grãos adjacentes a determinado contorno de grão.

redução gasosa Reação catódica que pode levar à corrosão de um metal adjacente.

refinamento por zona Técnica de purificação de materiais pela passagem de uma bobina de indução ao longo de uma barra do material que usa princípios de equilíbrio de fase, conforme ilustrado na caixa em destaque no Capítulo 9.

refletância Fração da luz refletida em uma interface. (Veja a Equação 16.5.)

reflexão difusa Reflexão de luz devida à rugosidade da superfície. (Veja a Figura 16.6.)

reflexão especular Reflexão de luz relativa à superfície 'média'. (Veja a Figura 16.6.)

reforço Aditivo (por exemplo, fibras de vidro) que fornece maiores resistência e rigidez a um polímero.

refratário Material resistente a altas temperaturas, como muitos dos óxidos cerâmicos comuns.

regra da alavanca Semelhante mecânico do equilíbrio de massa com o qual pode-se calcular a quantidade de cada fase presente em uma microestrutura com duas fases. (Veja as equações 9.9 e 9.10.)

regra das fases de Gibbs Relação geral entre microestrutura e variáveis de estado, expressa na Equação 9.1.

regra de Hund Emparelhamento de elétrons em determinado orbital tende a ser adiado até que todos os níveis de determinada energia tenham um único elétron.

regras de Hume–Rothery Quatro critérios para miscibilidade completa em soluções sólidas metálicas.

regras de reflexão Resumo de quais planos cristalinos em determinada estrutura causam difração de raios X. (Veja a Tabela 3.4.)

relaxamento de tensão Fenômeno mecânico em certos polímeros, no qual a tensão sobre o material cai exponencialmente com o tempo sob uma deformação constante. (Veja a Equação 6.17.)

resiliência Área total sob a curva de tensão–deformação.

resiliência à da fratura Valor crítico do fator de intensidade de tensão em uma ponta de trinca necessário para produzir falha catastrófica.

resistência Propriedade de um material através da qual ele se opõe ao fluxo de uma corrente elétrica. (Veja a Equação 15.1.)

resistência à flexão (RF) Tensão na falha de um material, medida ao flexioná-lo. (Veja a Equação 6.10.)

resistência específica Resistência por unidade de densidade.

resistência interfacial Resistência da ligação entre uma matriz de compósito e sua fase de reforço.

resistividade Propriedade de material para resistência elétrica normalizada pela geometria do corpo-de-prova.

retardante de chamas Aditivo usado para reduzir a combustibilidade inerente a certos polímeros.

retificador Veja *diodo*.

revenido História térmica para o aço, ilustrada na Figura 10.17, na qual a martensita é reaquecida.

revestimento protetor Barreira entre um metal e seu ambiente corrosivo.

rigidez dielétrica Diferença de potencial na qual um dielétrico se 'rompe' e se torna condutor.

rígido Comportamento mecânico associado a um polímero abaixo de sua temperatura de transição vítrea. (Veja a Figura 6.44.)

seleção de materiais Decisão que é um componente crítico do processo geral de projeto de engenharia.

seleção de projeto Método para prevenção de corrosão (por exemplo, evitar um anodo de área pequena próximo a um catodo de área grande).

semicondutor Material com um nível de condutividade elétrica intermediária entre a de um isolante e um condutor (por exemplo, uma condutividade entre $10^{-4}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ e $10^{+4}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$).

semicondutor amorfo Semicondutor que não possui estrutura cristalina de longo alcance.

semicondutor composto Semicondutor que consiste em um composto químico, ao invés de um elemento isolado.

semicondutor extrínseco Material semicondutor com adição proposital de impureza que, em um certo intervalo de temperatura, estabelece o nível de condutividade.

semicondutor intrínseco Material com comportamento semicondutor independente de quaisquer adições de impureza.

semicondutor tipo *n* Semicondutor extrínseco no qual a condutividade elétrica é dominada por portadores de carga negativa.

semicondutor tipo *p* Semicondutor extrínseco no qual a condutividade elétrica é dominada por portadores de carga positiva.

série de força eletromotriz (fem) Listagem sistemática de diferenças de potencial de reação de meia-célula, resumidas na Tabela 19.2.

série galvânica Listagem sistemática do comportamento relativo de corrosão das ligas metálicas em um ambiente aquoso, como a água marinha.

sílica Dióxido de silício. Uma das diversas estruturas cristalinas estáveis, conforme ilustrado na Figura 3.11.

sílica vítrea Vidro comercial que é aproximadamente SiO_2 puro.

silicato Composto cerâmico com o SiO_2 como constituinte principal.

silício Elemento 14, e um importante semicondutor.

sindiotático Alternância regular de grupos laterais ao longo de uma molécula polimérica. (Veja a Figura 13.11.)

sinterização Ligação de partículas de pó por difusão no estado sólido.

sinterização a plasma Técnica de sinterização na qual a amostra é aquecida pela aplicação direta de uma corrente elétrica externa. Em conseqüência, o processo geralmente pode ser executado em temperaturas e tempos substancialmente reduzidos em comparação com a sinterização convencional.

síntese autopropagante em alta temperatura (SHS) Processamento de material que envolve o calor liberado por certas reações químicas para sustentar a reação e gerar o produto final.

sistema cristalino Sete formas exclusivas de célula unitária que podem ser empilhadas para preencher o espaço tridimensional.

sistema de escorregamento Combinação de famílias de planos e direções cristalográficas que correspondem ao movimento de discordâncias.

sobretensão Mudança positiva ou negativa no potencial eletroquímico em relação a um potencial de corrosão. (Veja a Figura 19.20.)

solidificação rápida Técnica de processamento para resfriamento de um líquido abaixo de seu ponto de fusão em uma alta taxa de resfriamento (por exemplo, 10^{6}°C/s), resultando na possibilidade de se formar uma estrutura amorfa ou fases cristalinas metaestáveis.

sólido não-cristalino Sólido com ausência de ordem estrutural de longo alcance.

solução sólida Intermistura em escala atômica de mais de uma espécie atômica no estado sólido.

solução sólida aleatória Solução sólida na qual os átomos do soluto são arranjados em um padrão irregular. (Veja a Figura 4.3.)

solução sólida completa Diagrama de fases binário que representa dois componentes que podem se dissolver em todas as proporções. (Veja a Figura 9.5.)

solução sólida intersticial Combinação em escala atômica de mais de um tipo de átomo, com um átomo soluto localizado em um interstício da estrutura cristalina do solvente.

solução sólida ordenada Solução sólida na qual os átomos do soluto estão ordenados em um padrão regular. (Veja a Figura 4.3.)

solução sólida substitucional Combinação em escala atômica de mais de um tipo de átomo, com um átomo do soluto substituindo um átomo do solvente em um sítio da rede atômica.

soluto Espécie que é dissolvida em um solvente para formar uma solução.

solvente Espécie na qual um soluto é dissolvido a fim de formar uma solução.

spin eletrônico Efeito relativístico associado ao momento angular intrínseco de um elétron. Para simplificar, pode ser comparado com o movimento de um planeta em rotação.

subida de discordância Mecanismo para deformação por fluência, no qual a discordância se move para um plano de deslizamento adjacente por difusão.

supercondutor Material que geralmente é um mau condutor em temperaturas elevadas, mas que, ao ser resfriado abaixo de uma temperatura crítica, possui resistividade zero.

supercondutor 1-2-3 O material $YBa_2Cu_3O_7$, que é o supercondutor cerâmico mais estudado e cujo nome é derivado dos três subscritos dos íons metálicos.

supercondutor T_c alta Material cerâmico como $YBa_2Cu_3O_7$ que é supercondutor em uma temperatura maior do que é possível com os supercondutores metálicos tradicionais (por exemplo, acima de 30 K).

superenvelhecimento Continuação do processo de endurecimento por envelhecimento até que os precipitados se misturem em uma dispersão grosseira, tornando-se uma barreira de discordâncias menos eficaz e levando a uma queda na dureza.

superfície Contorno planar exterior de um sólido, que pode ser considerado uma estrutura de defeito (conforme ilustrado pela Figura 4.17).

superliga Classe ampla de metais com resistência especialmente elevada em temperaturas elevadas.

tabela periódica Arranjo gráfico sistemático dos elementos que indicam grupos quimicamente semelhantes. (Veja a Figura 2.2.)

tamanho da ligação Distância de separação de centro-a-centro entre dois átomos ou íons adjacentes, ligados.

tamanho útil Região de área transversal mínima em um corpo-de-prova em um ensaio mecânico.

tecido tramado Configuração de fibra de reforço de compósito, ilustrada na Figura 14.3.

tela de cristal líquido (LCD) Dispositivo óptico no qual um cristal líquido (composto de moléculas poliméricas em forma de bastões) é usado para criar caracteres visíveis através da ruptura da orientação molecular, produzida por uma diferença de potencial elétrico.

temperatura de Debye Temperatura acima da qual o valor da capacidade térmica a volume constante, C_v, se estabiliza em aproximadamente $3R$, onde R é a constante universal dos gases.

temperatura de recristalização Temperatura na qual a mobilidade atômica é suficiente para afetar as propriedades mecânicas em conseqüência da recristalização. A temperatura varia, aproximadamente, de um terço à metade do ponto de fusão absoluto.

temperatura de transição de dúctil para frágil Estreita região de temperatura na qual a fratura de ligas ccc muda de frágil (em temperaturas mais baixas) para dúctil (em temperaturas mais altas).

temperatura de transição vítrea Intervalo de temperatura, acima do qual um vidro se torna um líquido super-resfriado, e abaixo do qual ele é um sólido verdadeiro, rígido.

temperatura eutética Temperatura mínima na qual um sistema binário está totalmente fundido. (Veja a Figura 9.11.)

tempo de relaxação Tempo necessário para que a tensão em um polímero se reduza para 0,37 (= $1/e$) da tensão inicialmente aplicada.

tensão de cisalhamento Carga por unidade de área (paralela à carga aplicada). Veja a Equação 6.6.

tensão de cisalhamento crítica teórica Alto nível de tensão associado ao deslizamento de um plano de átomos sobre um plano adjacente em um cristal livre de defeitos.

tensão de cisalhamento resolvida Tensão que age em um sistema de escorregamento. (Veja a Equação 6.14.)

tensão de cisalhamento resolvida crítica Tensão que atua sobre um sistema de escorregamento grande o suficiente para produzir deslizamento por movimento de discordâncias. (Veja a Equação 6.15.)

tensão de engenharia Carga sobre uma amostra dividida pela área original (sem tensão).

tensão mecânico Fonte de corrosão nos metais. (Veja a Figura 19.13.)

tensão residual Tensão presente no interior de um material estrutural após todas as cargas aplicadas terem sido removidas.

teoria da rede aleatória Afirmação de que um vidro de óxido simples pode ser descrito como a ligação aleatória de 'blocos de montagem' (por exemplo, o tetraedro da sílica).

terminador Espécie química que encerra um mecanismo de polimerização por crescimento em cadeia.

termofixo Polímero que se torna duro e rígido sob aquecimento.

termopar Circuito elétrico simples para fins de medição de temperatura. (Veja a Figura 15.14.)

termoplástico Polímero que se torna flexível e deformável sob aquecimento.

tetraedro Envolve a coordenação quádrupla.

tintura Corante solúvel, orgânico, para os polímeros.

trabalho a frio Deformação mecânica de um metal em temperaturas relativamente baixas.

transdutor Dispositivo para converter uma forma de energia em outra forma.

transferência de elétrons Base da ligação iônica.

transformação difusional Transformação de fase com forte dependência de tempo devido a um mecanismo de difusão atômica.

transformação martensítica Transformação sem difusão, mais comumente associada à formação da martensita pelo resfriamento da austenita.

transformação sem difusão Transformação de fase que é basicamente independente de tempo devido à ausência de um mecanismo difusional.

transistor Amplificador em estado sólido.

transistor de efeito de campo (FET) Amplificador em estado sólido, conforme ilustrado na Figura 17.21.

transistor de junção bipolar (BJT) Configuração de 'sanduíche', como o transistor p–n–p mostrado na Figura 17.20.

translação de rede Vetor que conecta posições equivalentes em células unitárias adjacentes.

translucidez Transmissão de uma imagem difusa.

transpassivo Aumento na taxa de corrosão em um potencial relativamente alto, devido à ruptura do filme passivo na superfície. (Veja a Figura 19.21.)

tratamento de solubilização Aquecimento de uma microestrutura bifásica até uma região com uma única fase.

tratamento térmico Histórico de temperatura *versus* tempo necessário para gerar uma microestrutura desejada.

trinca por corrosão por tensão (SCC) Mecanismo de falhas mecânica e química combinadas, no qual uma tensão de tração não-cíclica (abaixo do limite de escoamento) leva ao início e à propagação de fratura em um ambiente químico relativamente ameno.

tubo de bucky Molécula cilíndrica de buckminsterfullereno, composta de anéis de carbono hexagonais.

uísquer Fibra pequena, de monocristal, com uma estrutura cristalina quase perfeita, que serve como uma fase de reforço para compósito de alta resistência.

unidade de massa atômica (uma) Igual a $1{,}66 \times 10^{-24}$ g. Aproximadamente igual à massa de um próton ou nêutron.

vacância ou lacuna Sítio atômico não ocupado em uma estrutura cristalina.

vale de energia Veja *poço de energia*.

valência Carga eletrônica de um íon.

variáveis de estado Propriedades do material, como temperatura e composição, que são usadas para definir um estado.

velocidade de arraste Velocidade média do portador de carga em um material eletricamente condutor.

verniz Cobertura vítrea em um substrato metálico.

verniz de porcelana Revestimento de vidro de silicato sobre um substrato metálico para fins de blindagem do metal contra um ambiente corrosivo.

vetor de Burgers Vetor de deslocamento necessário para fechar um ciclo gradual ao redor de uma discordância.

vibração térmica Oscilação periódica de átomos em um sólido em uma temperatura acima do zero absoluto.

vidro Sólido não-cristalino, a menos que observado de outra forma, com uma composição comparável a uma cerâmica cristalina.

vidro de borossilicato Vidro comercial de alta durabilidade, composto principalmente de sílica, com um conteúdo significativo de B_2O_3.

vidro de janela Material estrutural comum, composto de aproximadamente 15% p Na_2O, 10% p CaO, e 75% p SiO_2.

vidro de não-silicato Vidro composto predominantemente de um composto diferente de sílica.

vidro de óxido Sólido não-cristalino no qual um ou mais óxidos são os componentes predominantes.

vidro de sílica de cal de soda Sólido não-cristalino composto por óxidos de silício, cálcio e sódio. A maioria das janelas e recipientes de vidro são dessa categoria.

vidro de silicato Sólido não-cristalino com o SiO_2 como constituinte principal.

vidro endurecido quimicamente Vidro resistente a fraturas, produzido pela tensão compressiva da rede de silicato como resultado da troca química de íons K^+ de raio maior por íons Na^+ na superfície do vidro.

vidro temperado Vidro reforçado que envolve um tratamento térmico que serve para colocar a superfície exterior em um estado compressivo residual.

Vidro-E Composição de fibra de vidro mais usada para aplicações de compósito. (Veja a Tabela 14.1.)

viscosidade Constante de proporcionalidade na relação entre força de elasticidade e gradiente de velocidade, conforme definido na Equação 6.19.

viscoso Comportamento mecânico associado a um polímero próximo de seu ponto de fusão. (Veja a Figura 6.44.)

vulcanização Transformação de um polímero com uma estrutura linear em uma estrutura em rede por meio de ligações cruzadas.

wafer (lâmina) Fatia fina de um monocristal cilíndrico de material de alta pureza, normalmente, silício.

wurtzita Estrutura cristalina composta, ilustrada na Figura 3.25.

YIG Granada de ferro e ítrio, uma cerâmica ferrimagnética.

zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) Cerâmica ZrO_2 com adição modesta de um segundo componente (por exemplo, CaO), que produz uma microestrutura bifásica. A retenção de alguma fase rica em ZrO_2 na PSZ permite o mecanismo de endurecimento por transformação.

zona de Guinier–Preston (G.P.) Estrutura desenvolvida nos primeiros estágios da precipitação de uma liga de Al–Cu. (Veja a Figura 10.28.)

Respostas dos problemas práticos (PP) e problemas ímpares

Capítulo 2

PP 2.1 **(a)** $3{,}38 \times 10^{10}$ átomos, **(b)** $2{,}59 \times 10^{10}$ átomos

PP 2.2 3,60 kg

PP 2.3 **(a)** 19,23 mm, **(b)** 26,34 mm

PP 2.4 **(b)** Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$; O: $1s^2 2s^2 2p^4$, O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$ **(c)** Ne para os dois casos de Mg^{2+} e O^{2-}

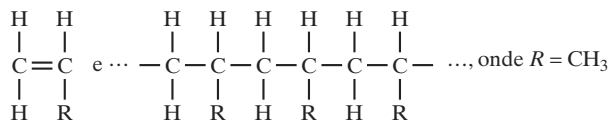
PP 2.5 $F_c = 20{,}9 \times 10^{-9}$ N, $F_R = -F_c = -20{,}9 \times 10^{-9}$ N

PP 2.6 **(a)** $\text{sen}(109{,}5°/2) = R/(r + R)$ ou $r/R = 0{,}225$

(b) $\text{sen}\ 45° = R/(r + R)$ ou $r/R = 0{,}414$

PP 2.7 NC = 6 para ambos os casos

PP 2.8

```
H   H          H   H   H   H   H   H
|   |          |   |   |   |   |   |
C = C  e ··· — C — C — C — C — C — C — ..., onde R = CH3
|   |          |   |   |   |   |   |
H   R          H   R   H   R   H   R
```

PP 2.9 O mesmo do Problema Prático 2.8, exceto que $R = C_6H_5$

PP 2.10 **(a)** 60 kJ/mol, **(b)** 60 kJ/mol

PP 2.11 794

PP 2.12 Um grau de covalência maior na ligação Si–Si oferece direcionalidade ainda mais forte e um número de coordenação menor.

2.1 $8{,}33 \times 10^{21}$ átomos

2.3 $2{,}21 \times 10^{15}$ átomos Si e $4{,}41 \times 10^{15}$ átomos O

2.5 $1{,}11 \times 10^{12}$ átomos Al e $1{,}66 \times 10^{12}$ átomos O

2.7 **(a)** $3{,}10 \times 10^{23}$ moléculas O_2, **(b)** 0,514 mol O_2

2.9 **(a)** 1,41 g, **(b)** $6{,}50 \times 10^{-4}$ g

2.11 4,47 nm

2.15 $-1{,}49 \times 10^{-9}$ N

2.17 $-8{,}13 \times 10^{-9}$ N

2.19 $-10{,}4 \times 10^{-9}$ N

2.23 Rosa

2.25 $2{,}21 \times 10^{-8}$ N

2.27 **(b)** 1,645

2.29 229 kJ

2.31 **(b)** 60 kJ/mol, **(c)** 678 kJ

2.33 335 kJ/mol

2.35 50.060 uma

2.37 8,99 kJ

2.39 **(b)** 60 kJ/mol, **(c)** 32.020 uma

2.49 392 m^2/kg

2.51 $3{,}05 \times 10^{23}$ átomos/(m^3 atm)

Capítulo 3

PP 3.2 **(a)** $a = (4/\sqrt{3})r$, **(b)** $a = 2r$

PP 3.3 7,90 g/cm^3

PP 3.4 **(a)** 0,542, **(b)** 0,590, **(c)** 0,627

PP 3.5 3,45 g/cm^3

PP 3.6 $5{,}70 \times 10^{24}$

PP 3.7 A direcionalidade da ligação covalente domina sobre o empacotamento eficiente das esferas.

PP 3.8 5,39 g/cm^3

PP 3.9 **(a)** Posição de corpo centrado: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ **(b)** a mesma, **(c)** a mesma

PP 3.10 **(a)** 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, 111 **(b)** a mesma, **(c)** a mesma

PP 3.12 **(a)** $\langle 100 \rangle = [100], [010], [001]$
$[\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}]$

PP 3.13 **(a)** 45°, **(b)** 54,7°

PP 3.16 **(a)** 4,03 átomos/nm, **(b)** 1,63 átomos/nm

PP 3.17 **(a)** 7,04 átomos/nm^2, **(b)** 18,5 átomos/nm^2

PP 3.18 (1,21 Ca^{2+} + 1,21 O^{2-})/nm

PP 3.19 10,2 (Ca^{2+} ou O^{2-})/nm^2

PP 3.20 2,05 átomos/nm

PP 3.21 7,27 átomos/nm^2

PP 3.22 0,483 nm

PP 3.23 78,5°, 82,8°, 99,5°, 113°, 117°

3.7 1,74 g/cm^3

3.13 Diâmetro da abertura no centro da célula unitária = 0,21 nm

3.17 3,75 g/cm^3

3.19 0,317

3.21 1,24 eV

3.23 0,12

3.25 3,09 g/cm^3

3.27 3,10 g/cm^3

3.29 **(a)** 000, 100, 010, 001, 110, 101, 011, 111 **(b)** a mesma

3.31 **(a)** $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ **(b)** $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}1$

3.33 Octaedro

3.35 $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}01]$, $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$, e $[0\bar{1}1]$

3.37 $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[101]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[0\bar{1}1]$, e $[01\bar{1}]$

3.39 $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$, e $[1\bar{1}\bar{1}]$

3.41 $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, e $[\bar{1}1\bar{1}]$

3.43 $(01\bar{1}0)$, $(0\bar{1}10)$, $(10\bar{1}0)$, $(\bar{1}010)$, $(1\bar{1}00)$, e $(\bar{1}100)$

3.45 **(a)** $[100]$, $[010]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ **(b)** $[100]$, $[\bar{1}00]$

3.47 **(a)** $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}1, 112$

3.49 **(a)** 000, 112, 224

3.51 $[\bar{1}10]$ ou $[1\bar{1}0]$

3.55 **(a)** $\langle 112 \rangle =$ $[112], [121], [211], [\bar{1}\bar{1}\bar{2}], [\bar{1}\bar{2}\bar{1}], [\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$
$[11\bar{2}], [12\bar{1}], [21\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}2], [\bar{1}\bar{2}1], [\bar{2}\bar{1}1]$
$[1\bar{1}2], [1\bar{2}1], [2\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{2}], [\bar{1}2\bar{1}], [\bar{2}1\bar{1}]$
$[\bar{1}12], [\bar{1}21], [\bar{2}11], [1\bar{1}\bar{2}], [1\bar{2}\bar{1}], [2\bar{1}\bar{1}]$

3.57 $000, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$

3.59 $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

3.63 Oito locais tetraédricos e quatro locais octaédricos

3.65 $(1{,}05\ U^{4+} + 2{,}11\ O^{2-})$/nm

3.67 $C1^-$ em $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ e Na^+ em $00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}01, 0\frac{1}{2}1$

3.69 $(3{,}76\ Ca^{2+} + 11{,}3\ O^{2-})$/nm^2

3.73 6,56(Zn^{2+} ou S^{2-})/nm^2

3.75 Zn^{2+} em $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ e S^{2-} em $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$

3.77 0,468

3.79 44,8°, 65,3°, 82,5°

3.81 (220), (310), (222)

3.85 (100), (002), (101)

3.87 48,8°, 52,5°, 55,9°

3.89 56,5°, 66,1°, 101°, 129°, 142°

3.91 Cr

3.93 38,44°, 44,83°, 65,19°

3.95 69,05°, 106,37°, 156,20°

Capítulo 4

PP 4.1 Não, diferença percentual do raio > 15%

PP 4.2 **(b)** Aproximadamente 50% maior

PP 4.3 $5{,}31 \times 10^{25}$ m^{-3}

PP 4.4 0,320 nm

PP 4.5 **(a)** 16,4 nm, **(b)** 3,28 nm

PP 4.6 G $\cong$ 2

PP 4.7 0,337

PP 4.8 **(a)** 1,05°, **(b)** 1,48°

4.1 Regra número 3 (as eletronegatividades diferem em 27%), regra número 4 (valências são diferentes)

4.3 Regra número 2 (estruturas cristalinas diferentes), regra número 3 (eletronegatividades diferem em 19%), possivelmente regra número 4 (as mesmas valências mostradas no Apêndice 2, embora Cu^+ também seja estável)

4.9 0%

4.11 $6{,}023 \times 10^{23}$ Mg^{2+} vacâncias

4.13 **(a)** $10{,}0 \times 10^{-6}$ % at, **(b)** $9{,}60 \times 10^{-6}$ %p

4.15 **(a)** $10{,}0 \times 10^{-6}$ % at, **(b)** $11{,}0 \times 10^{-6}$ %p

4.17 $5{,}00 \times 10^{21}$ m^{-3}

4.19 $2{,}69 \times 10^{23}$ m^{-3}

4.21 **(a)** 2,67, **(b)** 1,33

4.23 **(a)** 3,00, **(c)** 2,67

4.25 ≈ 5,6

4.27 170 μm, 41,3 μm

4.31 0,264 nm

4.37 **(a)** 15,8 mm, **(b)** 18,3 mm, **(c)** 25,8 mm

4.39 13,9 mm

4.41 Transição de M para L

4.43 8.049 eV

4.45 5.416 eV

Capítulo 5

PP 5.1 0,572 kg/(m^4 · s)

PP 5.2 **(a)** $1{,}25 \times 10^{-4}$, **(b)** $9{,}00 \times 10^{-8}$, **(c)** $1{,}59 \times 10^{-12}$

PP 5.3 $6{,}52 \times 10^{19}$ átomos/(m^2 · s)

PP 5.4 **(a)** 0,79% p C, **(b)** 0,34% p C

PP 5.5 **(a)** 0,79% p C, **(b)** 0,34% p C

PP 5.6 970° C

PP 5.7 $2{,}88 \times 10^{-3}$ kg/h

PP 5.8 21,9 mm

5.1 500 kJ/mol

5.3 290 kJ/mol

5.15 179 kJ/mol

5.17 $4{,}10 \times 10^{-15}$ m²/s

5.19 $1{,}65 \times 10^{-13}$ m²/s

5.21 264 kJ/mol

5.23 Difusão controlada do Al^{3+} (Q = 477 kJ/mol)

5.25 $3{,}24 \times 10^{-4}$ kg/m²·h

5.27 $12{,}0 \times 10^{12}$ átomos/s

5.29 86,6 kJ/mol

Capítulo 6

PP 6.1 **(d)** 193×10^3 MPa ($28{,}0 \times 10^6$ psi), **(e)** 275 MPa (39,9 ksi), **(f)** 550 MPa (79,8 ksi), **(g)** 30%

PP 6.2 **(a)** $1{,}46 \times 10^{-3}$, **(b)** $2{,}84 \times 10^{-3}$

PP 6.3 9,9932 mm

PP 6.4 **(a)** 80 MPa, **(b)** 25 MPa

PP 6.5 80,1 MPa

PP 6.6 $3{,}57 \times 10^{-5}$

PP 6.7 **(a)** 0,2864 nm, **(b)** 0,2887 nm

PP 6.8 0,345 MPa (50,0 psi)

PP 6.9 4,08 mm

PP 6.10 **(a)** $1{,}47 \times 10^{-3}$ % por hora, **(b)** $1{,}48 \times 10^{-2}$ % por hora, **(c)** $9{,}98 \times 10^{-2}$ % por hora

PP 6.11 **(a)** ≈ 550° C, **(b)** ≈ 615° C

PP 6.12 **(a)** 83,2 dias, **(b)** 56,1 dias

PP 6.13 511 a 537° C

6.1 108 GPa

6.3 **(a)** 4,00 GPa

6.5 $3{,}46 \times 10^5$ N ($7{,}77 \times 10^4$ lb_f)

6.7 **(a)** 2,96 MPa, **(b)** $2{,}39 \times 10^{-5}$

6.9 **(b)** Ti–5Al–2,5Sn, **(c)** aço carbono 1040

6.13 **(a)** 78,5°, **(b)** 31,3 GPa

6.15 **(a)** 28,4 MPa, **(b)** $4{,}96 \times 10^4$ N

6.17 4,69 μm

6.19 8.970 MPa

6.21 **(a)** 1,11 GPa, **(b)** 1,54 GPa

6.23 97,5 MPa

6.25 $\left(\frac{dF}{da}\right)_{a_0} = -42\frac{K_A}{a_0^8} + 156\frac{K_R}{a_0^{14}}$

6.27 0,136 MPa

6.29 20,4 MPa

6.31 $(1\bar{1}1)[110]$, $(\bar{1}11)[110]$, $(11\bar{1})[101]$, $(\bar{1}11)[101]$, $(11\bar{1})[011]$, $(1\bar{1}1)[011]$

6.37 $(211)[\bar{1}11]$, $(121)[1\bar{1}1]$, $(112)[11\bar{1}]$
$(\bar{2}11)[111]$, $(1\bar{2}1)[111]$, $(11\bar{2})[111]$
$(2\bar{1}1)[11\bar{1}]$, $(\bar{1}21)[11\bar{1}]$, $(\bar{1}12)[1\bar{1}1]$
$(21\bar{1})[1\bar{1}1]$, $(12\bar{1})[\bar{1}11]$, $(1\bar{1}2)[\bar{1}11]$

6.39 400 ± 140 MPa

6.41 26,7 MPa

6.43 Rockwell B99

6.45 LE = 400 MPa, LRT ≅ 550 MPa

6.47 347 BHN

6.49 **(a)** 252 kJ/mol, **(b)** $1{,}75 \times 10^{-5}$% por hora

6.51 1,79 horas

6.53 **(a)** 30,3 h, **(b)** 303 h

6.55 **(a)** $8{,}13 \times 10^{-8}$ mm/mm/h, **(b)** 14 anos

6.57 **(a)** 247 dias, **(b)**: **(i)** 0,612 MPa, **(ii)** 0,333 MPa, **(iii)** 0,171 MPa

6.59 1,37 dias

6.61 **(a)** 405 kJ/mol, **(b)** 759 a 1.010° C, **(c)** 1.120 a 1.218° C

6.63 15° C

Capítulo 7

PP 7.1 392 J/kg·K ≈ 385 J/kg·K

PP 7.2 0,517 mm

PP 7.3 $1{,}86 \times 10^6$ J/m²·s

PP 7.4 670° C

PP 7.5 ≈ 250° C a 1.000° C (≈ 700° C faixa intermediária)

7.1 **(a)** 66,6 kJ, **(b)** 107 kJ, **(c)** 282 kJ

7.3 2.940

7.5 10,07 mm

7.7 49,4° C

7.9 −11,7 kW

7.11 −43,7 kW

7.13 357 MPa (compressivo)

7.15 35,3 MPa (compressivo)

7.17 −277 MPa

7.19 Não

7.21 −1,12 kW

7.23 155 vezes

Capítulo 8

PP 8.1 ≤ 0,20%

PP 8.2 **(a)** 12,9 mm, **(b)** 2,55 mm

PP 8.3 **(a)** 169 MPa, **(b)** 508 MPa

PP 8.4 77,5 MPa

PP 8.5 **(a)** 213 s, **(b)** 11,6 s

PP 8.6 **(a)** 0,289, **(b)** $1{,}19 \times 10^{-27}$

PP 8.7 0,707

8.1 Aço carbono 1040, aço de baixa liga 8630, aço ferramenta L2, ferro dúctil, Nb–1Zr

8.3 1,8% p Mn

8.5 $\geq$ 11,3 mm

8.9 Sim

8.11 57 μm $\leq$ a $\leq$ 88 μm

8.13 286 μm

8.19 226 MPa

8.21 18,3 MPa

8.23 52,8%

8.25 91° C

8.27 **(a)** 1,75 × 10^6 por ano, **(b)** 17,5 × 10^6 por 10 anos

8.29 32,4 h

8.31 6,67 MPa

8.33 +0,14 mm, –0,13 mm

8.35 0,43 mm a 0,68 mm

8.37 **(a)** 33,7 μs, **(b)** 36,9 μs, **(c)** 40,0 μs

8.39 0,046%

Capítulo 9

PP 9.1 **(a)** 2, **(b)** 1, **(c)** 0

PP 9.2 O primeiro sólido a se precipitar é β; na temperatura peritética, o líquido restante se solidifica, deixando uma microestrutura bifásica de soluções sólidas β e γ.

PP 9.3 m_L = 952 g, m_{SS} = 48 g

PP 9.4 m_α = 831 g, m_{Fe_3C} = 169 g

PP 9.5 38,5% mol monoclínico e 61,5% mol cúbico

PP 9.6 **(a)** 667 g, **(b)** 0,50

PP 9.7 60,8 g

PP 9.9 **(a)** ≈ 680° C, **(b)** solução sólida β com uma composição de ≈ 100% p Si, **(c)** 577° C, **(d)** 84,7 g, **(e)** 13,0 g Si em α eutético, 102,0 g Si em β eutético, 85,0 g Si em β proeutético

PP 9.11 **(a)** Para 200° C, **(i)** somente líquido, **(ii)** L contém 60% p Sn, **(iii)** 100% p L; para 100° C, **(i)** α e β, **(ii)** α contém ≈ 5% p Sn, β contém ≈ 99% p Sn, **(iii)** 41,5% p α, 58,5% p β

(b) Para 200° C, **(i)** α e líquido, **(ii)** α contém ≈ 18% p Sn, L contém ≈ 54% p Sn, **(iii)** 38,9% p α, 61,1% p L; para 100° C, **(i)** α e β, **(ii)** α contém ≈ 5% p Sn, β contém ≈ 99% p Sn, **(iii)** 62,8% p α, 37,2% p β

PP 9.12 0% mol $A1_2O_3$ = 0% p Al_2O_3, 60% mol Al_2O_3 = 71,8% p Al_2O_3, 44,5% mol SiO_2 = 36,1% p SiO_2, 55,5% mol mulita = 63,9% p mulita

9.3 **(a)** 2, **(b)** 1, **(c)** 2

9.17 **(a)** m_L = 1 kg, m_α = 0 kg; **(b)** m_L = 667 g, m_α = 333 g; **(c)** m_L = 0 kg, m_α = 1 kg

9.19 **(a)** m_L = 1 kg; **(b)** m_L = 611 g, $m_{\alpha-Pb}$ = 389 g; **(c)** $m_{\alpha-Pb}$ = 628 g, $m_{\beta-Sn}$ = 372 g; **(d)** $m_{\alpha-Pb}$ = 606 g, $m_{\alpha-Sn}$ = 394 g

9.21 **(a)** m_L = 50 kg; **(b)** m_α = 20,9 kg, m_β = 29,1 kg; **(c)** m_α = 41,8 kg, m_β = 8,2 kg; **(d)** m_α = 50 kg; **(e)** m_α = 39,9 kg, m_β = 10,1 kg; **(f)** m_α = 33,2 kg, m_β = 16,8 kg

9.23 760 g

9.25 **(a)** 33,8%, **(b)** 6,31%

9.27 16,7% mol SiO_2 e 83,3% mol mulita

9.29 92,8% p caulinita e 7,2% p sílica

9.31 6,9% p CaO

9.33 **(a)** m_L = 1 kg; **(b)** m_L = 867 g, $m_{alumina}$ = 133 g; **(c)** m_{mulita} = 867 g, $m_{alumina}$ = 133 g

9.35 fração molar cúbica = 0,608, fração molar monoclínica = 0,392

9.37 **(a)** 0,258, **(b)** 0,453

9.41 4,34% p Si

9.43 59,4 kg

9.53 97,7 kg

9.57 **(a)** ≈ 950° C, **(b)** solução sólida α com uma composição de ≈ 26% p Zn, **(c)** = 920° C, **(d)** ≈ 920° C a ≈ 40° C

9.63 ≈ 1 a 17,1% p Mg, ≈ 42 a ≈ 57% p Mg, ≈ 57 a 59,8% p Mg, 87,4 a ≈ 99% p Mg

9.65 m_α = 58,2 g, m_β = 58,8 g

Capítulo 10

PP 10.1 582° C

PP 10.2 **(a)** ≈ 1 s (a 600° C), ≈ 80 s (a 300° C); **(b)** ≈ 7 s (a 600° C), ≈ 1.500 s = 25 min (a 300° C)

PP 10.3 **(a)** ≈ 10% perlita fina + 90% γ, **(b)** ≈ 10% perlita fina + 90% bainita, **(c)** ≈ 10% perlita fina + 90% martensita (incluindo uma pequena quantidade de γ retido)

PP 10.4 > 90% para 0,5% p C, ≈ 20% para 0,77% p C, 0% para 1,13% p C

PP 10.5 **(a)** ≈ 15 s, **(b)** ≈ $2\frac{1}{2}$ min, **(c)** ≈ 1 hora

PP 10.6 **(a)** ≈ 7° C/s (a 700° C), **(b)** ≈ 2,5° C/s (a 700° C)

PP 10.7 **(a)** Rockwell C38, **(b)** Rockwell C25, **(c)** Rockwell C21,5

PP 10.8 **(a)** 7,55%, **(b)** 7,55%

PP 10.10 62% p

10.1 8,43 × 10^{12}

10.3 32,9 kJ/mol

10.5 $-2\sigma/\Delta G_v$

10.9 **(a)** 100% bainita, **(b)** austêmpera

10.11 **(a)** 100% bainita, **(b)** > 90% martensita, restante austenita retida

10.13 (b) ≈ 710° C, **(c)** perlita grossa

10.15 (b) ≈ 225° C, **(c)** martensita

10.19 100% perlita fina

10.23 **(a)** > ≈ 10° C/s (a 700° C), **(b)** < ≈ 10° C/s (a 700° C)

10.25 84,6% de aumento

10.27 Rockwell C53

10.31 Ligas 4340 e 9840

10.33 **(a)** 23,5%, **(b)** fase β

10.35 ≈ 400° C

10.37 93,8 kJ/mol

10.39 Não

10.41 36% CW

10.43 209 kJ/mol

10.45 **(a)** 503° C, **(b)** 448° C, **(c)** 521° C

10.47 475 kJ/mol

10.49 59,9 kJ/mol

Capítulo 11

PP 11.1 $N_C = 13.851$, $N_{Mn} = 668$, $N_{Si} = 3225$, $N_P = 189$, $N_S = 183$

PP 11.2 $2{,}75 \times 10^6$ g/m^3 (Al 3003), $2{,}91 \times 10^6$ g/m^3 (Al 2048)

PP 11.3 **(a)** 34 <% Ni < 79, **(b)** Liga 34% Ni

PP 11.4 **(a)** 63%, **(b)** 86%

11.1 **(a)** $7{,}85 \times 10^6$ g/m^3, **(b)** 99,7%

11.3 $9{,}82 \times 10^6$ g/m^3

11.5 $6{,}72 \times 10^6$ g/m^3

11.7 **(a)** 5,94%, **(b)** 4.455 kg

11.9 332 kg

11.11 $10{,}1 \times 10^6$ g/m^3

11.13 **(a)** 450 MPa, **(b)** 8%

Capítulo 12

PP 12.1 0,717

PP 12.2 14,8% p Na_2O, 9,4% p CaO, 1,1% p Al_2O_3, 74,7% pSiO_2

PP 12.3 77,1% mol SiO_2, 8,4% mol Li_2O, 9,8% mol Al_2O_3, 4,7% mol TiO_2

PP 12.4 845 kg

PP 12.5 876° C a 934° C

12.1 72,5% p Al_2O_3, 27,5% p SiO_2

12.3 36,1% p SiO_2, 63,9% p mulita

12.5 0,462 kg

12.7 13,7% p Na_2O, 9,9% p CaO, 76,4% p SiO_2

12.9 84,4 kg

12.11 1,30 nm

12.13 0,0425 μm

12.15 4,0% vol

12.17 0,100 μm

12.19 1.587° C

12.21 520° C

12.23 22,6 g

12.25 Berília sinterizada

12.27 60,3 g

12.29 75,0 g

Capítulo 13

PP 13.1 400

PP 13.2 **(a)** 0,243% p, **(b)** 0,121% p

PP 13.3 69,0% mol etileno, 31,0% mol cloreto de vinila

PP 13.4 833

PP 13.5 **(a)** 15,5%, **(b)** 33,3%

PP 13.6 $3{,}76 \times 10^{23}$

PP 13.7 25,1% p A, 25,6% p B, 49,3% p S

PP 13.8 84.100 uma

PP 13.9 3,37 g

PP 13.10 0,701 fluoreto de vinilideno, 0,299 hexafluoropropileno

PP 13.11 $1{,}49 \times 10^6$ g/m^3

PP 13.12 866

13.1 21.040 uma

13.3 1,35 g

13.5 19,8% p

13.7 34.060 uma

13.9 612

13.11 0,690

13.13 80,5 nm

13.15 152 nm

13.17 **(a)** 50.010 uma, **(b)** 4,87 nm, **(c)** 126 nm

13.19 393

13.21 **(b)** 226,3 uma

13.23 296 kg

13.25 $4{,}52 \times 10^{25}$ uma

13.27 0,0426

13.29 **(a)** 43,5% p, **(b)** 1,46 Mg/m^3

13.31 45,9%

13.33 0,131 mm
13.35 23,0% p
13.37 $12{,}8 \times 10^6$ kJ
13.39 acrílicos, poliamidas, policarbonatos

Capítulo 14

PP 14.1 **(a)** $1{,}82 \times 10^6$ g/m^3, **(b)** $2{,}18 \times 10^6$ g/m^3
PP 14.2 **(a)** 24.320 g/mol, **(b)** 40.540 g/mol
PP 14.3 89,0% p
PP 14.4 $14{,}1 \times 10^6$ g/m^3
PP 14.5 $39{,}7 \times 10^3$ MPa
PP 14.6 0,57 W/(m·K)
PP 14.7 $E_c = 12{,}6 \times 10^3$ MPa, $k_c = 0{,}29$ W/(m·K)
PP 14.8 419×10^3 MPa
PP 14.9 erro de 3,2 – 38%
PP 14.10 $6{,}40 \times 10^6$ mm (epóxi), $77{,}8 \times 10^6$ mm (compósito)
PP 14.11 26,8%
14.1 $1{,}50 \times 10^6$ g/m^3
14.3 119.100 uma
14.5 330 kg
14.7 586
14.9 88,7% p
14.11 $2{,}85 \times 10^6$ g/m^3
14.13 $8{,}43 \times 10^6$ g/m^3
14.15 289×10^3 MPa
14.17 286×10^3 MPa
14.21 $49{,}2 \times 10^3$ MPa
14.23 139×10^3 MPa
14.31 430×10^3 MPa
14.35 0,38% erro
14.37 erro de 4,1 – 16%
14.39 $n \approx 0$
14.41 0,783
14.43 $(69{,}3$ a $104) \times 10^6$ mm
14.45 $7{,}96 \times 10^6$ mm
14.47 $20{,}8 \times 10^6$ mm
14.51 3.200 a 4.200 psi
14.53 $0{,}341 \le \upsilon_{argila} \le 0{,}504$

Capítulo 15

PP 15.1 **(a)** 1,73 V, **(b)** 108 mV
PP 15.2 $8{,}17 \times 10^{23}$ elétrons
PP 15.3 $6{,}65 \times 10^{23}$ átomos
PP 15.4 1,59 h
PP 15.5 $2{,}11 \times 10^{-44}$
PP 15.6 $2{,}32 \times 10^{-9}$
PP 15.7 **(a)** $34{,}0 \times 10^6\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, **(b)** $10{,}0 \times 10^6\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
PP 15.8 $43{,}2 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot m$
PP 15.9 7 mV
PP 15.10 $1{,}30 \times 10^{-8}$ A/m^2
PP 15.11 $1{,}034 \times 10^{-7}$ C·m
PP 15.13 **(a)** $3{,}99 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, **(b)** $2{,}50 \times 10^3\ \Omega \cdot m$
PP 15.14 $2{,}0 \times 10^{-11}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
15.1 **(a)** 55,0 A, **(b)** $3{,}14 \times 10^{-9}$ A, **(c)** $7{,}85 \times 10^{-19}$ A
15.3 **(a)** 40,0 m/s, **(b)** 12,5 μs
15.5 5,66 Ω
15.7 734 m
15.9 994° C
15.11 **(a)** 0,0353, **(b)** 0,0451
15.13 $3{,}75 \times 10^{-13}$ (para GaP), $1{,}79 \times 10^{-6}$ (para GaSb)
15.15 29,0 mV
15.17 24,6 mV
15.19 ≈ 500° C
15.21 8,80 m
15.23 6,29 kW
15.25 $31{,}9 \times 10^{-9}$ W
15.27 ≈ 2.210
15.31 $4{,}34 \times 10^{-5}$ C/m^2
15.33 $1{,}20 \times 10^{-4}$ C/m^2
15.35 $4{,}03 \times 10^{-4}$ C/m^2
15.37 112% de aumento
15.39 109 MPa
15.43 $5{,}2 \times 10^{-10}$
15.45 **(a)** 0,657 (elétrons), 0,343 (buracos); **(b)** 0,950 (elétrons), 0,050 (buracos)
15.47 $1{,}74 \times 10^4\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
15.49 **(a)** $38{,}1 \times 10^6\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, **(b)** $27{,}6 \times 10^6\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
15.51 $3{,}53 \times 10^7\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

Capítulo 16

PP 16.1 1,77 eV
PP 16.2 66,1°
PP 16.3 **(a)** 0,0362, **(b)** 0,0222
PP 16.4 0,0758
PP 16.5 1.240
PP 16.6 697 nm
PP 16.7 87,0°
PP 16.8 464 nm
16.1 **(a)** $3{,}318 \times 10^{14}$ s^{-1}, **(b)** 1,786 eV
16.3 16,9% menor

16.5 **(a)** 40,98°, **(c)** 41,47°
16.7 34,0%
16.9 40,8°
16.11 323 nm
16.13 2.594
16.15 7,14
16.17 822 nm
16.19 4,87 μs
16.21 400 nm $\leq \lambda \leq$ 549 nm

Capítulo 17

PP 17.1 $2{,}1 \times 10^{-8}$
PP 17.2 **(a)** 24,8 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
PP 17.3 474 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
PP 17.4 $5{,}2 \times 10^{21}$ átomos/m³(<< 20×10^{24} átomos/m³)
PP 17.5 $8{,}44 \times 10^{-8}$
PP 17.6 **(a)** 135 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
PP 17.7 **(a)** 16,6 ppb, **(b)** 135°C, **(c)** 55,6 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
PP 17.8 **(a)** 1.880 nm, **(b)** 95.600 nm
PP 17.9 $4{,}07 \times 10^{21}$ átomos/m³
PP 17.10 $2{,}20 \times 10^{4}$ $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
PP 17.11 0,9944 (elétrons), 0,0056 (buracos)
PP 17.12 31,6% de aumento
PP 17.13 1,31 partes por bilhão (ppb) Al
17.1 **(a)** $1{,}24 \times 10^{11}$, **(b)** $1{,}24 \times 10^{11}$
17.5 10 K
17.7 4,77%
17.9 **(a)** $9{,}07 \times 10^{-6}$ % mol, **(b)** $4{,}54 \times 10^{21}$ átomos/m³ (<< 1.000×10^{24} átomos/m³)
17.11 **(a)** Buraco, **(b)** $3{,}29 \times 10^{18}$ m^{-3}, **(c)** 7,6 m/s
17.13 15,8 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
17.15 285° C
17.17 5,41 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
17.19 2,07 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
17.21 317 K (= 44°C), considerando temperatura ambiente como 300 K
17.23 **(a)** $1{,}11 \times 10^{-10}$ K, **(b)** $9{,}31 \times 10^{-7}$ K, **(c)** 289 K
17.27 $2{,}85 \times 10^{21}$ átomos/m³
17.33 7,5 K
17.35 0,1° C
17.37 0,973 (elétrons), 0,027 (buracos)
17.39 0,337
17.41 2,76 ppm
17.43 **(a)** 55,1 ppm Pb, **(b)** 4,1 ppm Pb
17.45 **(a)** 10^3 m/s, **(b)** $7{,}14 \times 10^3$ V/m, **(c)** 5,14 gigahertz
17.49 **(a)** 10^3 m/s, **(b)** $7{,}14 \times 10^3$ V/m, **(c)** 10,3 gigahertz

Capítulo 18

PP 18.1 B = 0,253 weber/m², M = $1{,}0 \times 10^3$ ampères/m
PP 18.3 **(a)** 0,65 weber/m², **(b)** $4{,}57 \times 10^5$ ampères/m
PP 18.4 $8\mu_\beta$
PP 18.5 $1{,}26 \times 10^5$ A/m
PP 18.6 44 J/m³
PP 18.7 ≈ 3,3 J/m³
PP 18.8 0,508 (Fe^{3+}), 0,591 (Ni^{2+})
PP 18.9 **(a)** 0, **(b)** 80 μ_β, **(c)** 0,89
18.1 B = 0,251 weber/m², M = 10 ampères/m
18.5 **(a)** 0,99995, **(b)** diamagnetismo
18.7 **(b)** 0,36 weber/m², **(c)** –25 A/m
18.9 **(b)** 0,92 weber/m², **(c)** –18 A/m
18.13 **(a)** $40\mu_B$, **(b)** $6{,}04 \times 10^5$ A/m
18.15 24 μ_B
18.17 **(a)** 0,591, **(b)** 0,432
18.19 2,64 kW/m³
18.21 67 J/m³
18.23 4,02 kW/m³
18.25 1,50 kW/m³
18.33 **(a)** 38×10^4 A-voltas/m, **(b)** erro de 14%
18.35 **(a)** 2,4 kW/m³, **(b)** mole

Capítulo 19

PP 19.1 2,5 μm
PP 19.2 **(a)** 1,75, **(b)** sim
PP 19.3 $3{,}13 \times 10^{16}$ s^{-1}
PP 19.4 **(a)** Zinco corroído, **(b)** 1,100 V
PP 19.5 0,0323 m³
PP 19.6 4,25
PP 19.7 **(a)** 1,5 kg, **(b)** 6,0 kg
PP 19.8 –0,48 V
PP 19.9 **(a)** 82,7 nm, **(b)** ultravioleta
PP 19.10 415 μm
PP 19.11 $E(L_\alpha)$ = 655 eV, E(LMM) = 602 eV
19.3 1,88
19.7 $1{,}56 \times 10^{16}$ s^{-1}
19.9 $2{,}08 \times 10^{16}$ s^{-1}
19.11 **(a)** 0,467 V, **(b)** Cr
19.13 **(a)** níquel, **(b)** fase rica em estanho, **(c)** alumínio 2024, **(d)** latão
19.15 $2{,}54 \times 10^{-3}$ m³
19.17 0,0157 m³

19.19 0,302 V

19.21 0,235 V

19.23 21,8 kg

19.25 **(a)** 7,50 μm, **(b)** 37,5 μm

19.27 1,19 A/m^2

19.29 $1,55 \times 10^{-4}$ A/m^2

19.31 **(a)** $1,22 \times 10^{-3}$ nm, **(b)** raios x ou raios γ

19.33 148 μm

19.35 **(a)** 8.049 eV, **(b)** 8.907 eV, **(c)** 858 eV, **(d)** 7.116 eV, **(e)** 783 eV

19.37 **(a)** 40,6°

Capítulo 20

PP 20.1 S7 resfriado com ventilador a partir de 940° C e recozido a 540° C; S7 resfriado com ventilador a partir de 940° C e recozido a 425° C

PP 20.2 $15,2 \times 10^6$ l

PP 20.3 2,18

PP 20.4 7.059 eV

20.1 S5 resfriado em óleo de 870° C e recozido a 650° C

L2 resfriado em óleo de 855° C e recozido a 540° C

20.3 80–55–06

20.5 Polietileno e polipropileno

20.9 2,53 kg

20.11 **(a)** 120 kg, **(b)** $9,96 \times 10^4$ l (por aeronave)

20.13 Adequado

20.15 Polímero reforçado com fibra de carbono

20.19 Poliéster 1

20.21 $1,45 \times 10^{-9}$ m^2

20.23 **(a)** 2,19 eV, **(b)** 1,91 a 2,10 eV

20.25 0,2269 nm(V), 0,1488 nm(Ni), 0,1283 nm(Zn), 0,09794 nm(Se), 0,01409 nm(Pb)

20.31 **(a)** difícil, **(b)** fácil

20.33 **(a)** difícil, **(b)** fácil

Índice Remissivo

D

E

F

G

H

I

J

N

O

P

Q

R

S

T

U

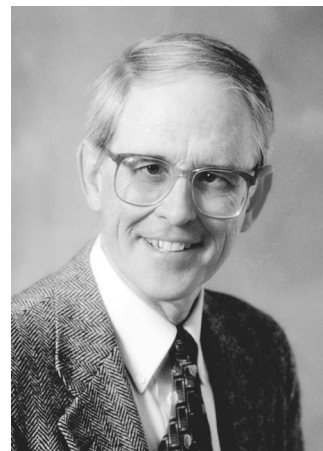
V

W

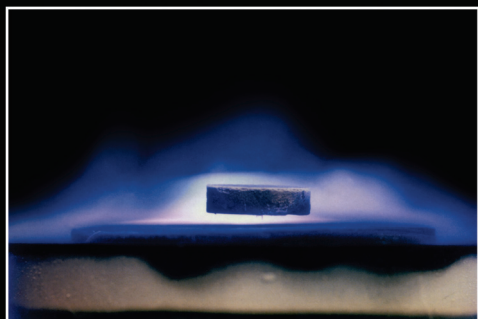
Y

Z

Sobre o Autor

James F. Shackelford obteve os títulos de bacharel e mestre em engenharia de cerâmica pela University of Washington e PhD em engenharia e ciência dos materiais pela University of California, Berkeley. Atualmente é professor no Departamento de Engenharia Química e Ciência de Materiais e Diretor do Integrated Studies Honors Program da University of California, Davis. Ele leciona e realiza pesquisas nas áreas de ciência dos materiais, estrutura dos materiais, testes não-destrutivos e biomateriais. Membro da ASM International e da American Ceramic Society, foi considerado Membro Honorário da American Ceramic Society em 1992 e Outstanding Educator da American Ceramic Society em 1996. Em 2003, recebeu o prêmio Distinguished Teaching da Academic Senate da University of California, Davis. Ele publicou mais de cem artigos e livros, incluindo o *The CRC Material Science and Engineering Handbook*, agora em sua terceira edição.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS

[*Engenharia*]

6ª EDIÇÃO

Entre as descobertas mais intrigantes das últimas décadas, estão os supercondutores em altas temperaturas. Algumas cerâmicas, como o óxido de ítrio-bário-cobre, perdem toda a sua resistência à condução elétrica quando submetidos a temperaturas relativamente 'elevadas'.

A imagem ao lado apresenta uma amostra cilíndrica de um supercondutor de cerâmica que flutua livremente sobre um ímã permanentemente resfriado com nitrogênio líquido. Esse efeito magnético é uma das muitas propriedades apresentadas por esses materiais modernos.

Ciência dos materiais de Shackelford apresenta os vários conceitos relacionados à ciência e à engenharia dos materiais, tratando dos aspectos estruturais e dos processos utilizados na área, bem como de suas influências sobre as propriedades finais dos principais materiais empregados em engenharia.

A obra aborda, de maneira ampla e detalhada, todo o espectro de materiais de engenharia e traz os novos materiais que estão desempenhando papéis-chave na economia do século XXI. Com uma excelente didática, o livro é estruturado em quatro partes — 'Fundamentos', 'Materiais estruturais', 'Materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos' e 'Materiais em projetos de engenharia'— e seu conteúdo é claro e objetivo, além de aliar teoria à prática.

Livro-texto para os cursos de engenharia mecânica e engenharia de materiais, *Ciência dos materiais* é leitura recomendada também para cursos de pós-graduação nessas duas áreas.

www.pearson.com.br/shackelford
O site de apoio oferece: para professores, manual de soluções em inglês e apresentações em PowerPoint com figuras e os principais conceitos do livro (protegidos por senha); para estudantes, artigos, galeria de imagens e vídeos, manual de laboratório, softwares e capítulos complementares, todos em inglês.

ISBN 978-85-7605-160-2

www.pearson.com.br